- [4] H. R. Kiefer, J. Lindstrom, E. S. Lennox & S. J. Singer, Proc. nat. Acad. Sci. U.S. 67, 1688 (1970).
- [5] F. Bergel & J. A. Stock, J. chem. Soc. 1959, 90.
- [6] D. F. Elliott & D. W. Russell, Biochem. J. 66, 49 P (1957); M. Rothe & F. Kunitz, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957); M. Bodanszky & V. du Vigneaud, J. Amer. chem. Soc. 81, 5688 (1959).
- [7] R. Schwyzer & U. Ludescher, Biochemistry 7, 2514, 2519 (1968).
- [8] E. Schnabel, Liebigs Ann. Chem. 702, 188 (1967).
- [9] G. H. L. Nefkens, G. I. Tesser & R. J. F. Nivard, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 688 (1960).

# 145. Etude de composés d'addition d'acides de *Lewis*, XXXIV [1] Composés d'addition de benzoquinone-1,4 avec TiCl<sub>4</sub>

par R. Giallonardo et Bernard-P. Susz

Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève

(14 V 71)

Summary. The adduct 1,4-benzoquinone·TiCl<sub>4</sub> has been prepared in  $\mathrm{CH_2Cl_2}$  solution at about  $-60^\circ$ . Its IR. spectrum has been recorded at the same temperature. The experimental study of the vibrational frequencies has been completed by the calculation of the fundamental vibrations in the molecular plane, using Wilson's FG method, with slightly simplified models of 1,4-benzoquinone·TiCl<sub>4</sub> (13 masses) and 1,4-benzoquinone·2TiCl<sub>4</sub> (14 masses); analysis by use of internal and symmetry coordinates. An assignment of most of the observed bands is proposed and the conclusion is reached that the complex, when solid, is (1,4-benzoquinone·TiCl<sub>4</sub>)<sub>n</sub>.

The force constants F(C=0) are  $9.85 \cdot 10^5$  dyne/cm for the quinone and  $8.8 \cdot 10^5$  dyne/cm for the disturbed carbonyl bond of the polymerized complex in the model proposed.

At ordinary temperature in benzene solution of the components the adduct 1,4-benzoquinone- $TiCl_4$ -benzene precipitated; with the help of the models, the fundamental vibrations of its IR. spectrum have been assigned.

**1. Introduction.** – Les recherches sur les composés d'addition entreprises dans notre laboratoire ont porté jusqu'à présent sur une série d'acides de *Lewis* et sur des donneurs électroniques possédant un groupe carbonyle: cétones, esters, acides et chlorures d'acides, aldéhydes [1] à [5].

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du groupe quinonique avec le tétrachlorure de titane.  $\mathrm{TiCl_4}$  a été choisi à cause de l'effet assez marqué qu'il était susceptible de provoquer sur la répartition électronique de la liaison carbonyle et sur le nombre d'onde  $\omega(\mathrm{C=O})$  associé à la présence du groupe carbonyle. La benzo-quinone-1,4, qui a fait l'objet de plusieurs études spectroscopiques infrarouges et Raman, a été utilisé comme base de Lewis.

La littérature, à notre connaissance, est très pauvre en ce qui concerne les composés d'addition de la benzoquinone-1,4 avec des acides de Lewis. Klages et collaborateurs [6] ont préparé (solvant:  $CH_2Cl_2$ ) les composés benzoquinone-1,4 · 2 Sb $Cl_5$  et benzoquinone-1,4 · 2 Sb $Cl_5$ . Ce sont des solides rouges qui, à l'abri de l'humidité et au dessous de  $-50^\circ$ , sont stables un certain temps mais qui se décomposent rapidement en quelques minutes à la température ordinaire avec dégagement de HCl et noircissement du résidu. D'après Soumarokova et collaborateurs [7] la benzoquinone forme en solution benzénique avec  $TiCl_4$  à température ordinaire un précipité rouge foncé qui aurait la composition benzoquinone-1,4 ·  $TiCl_4$ . Ces mêmes auteurs ont préparé

dans le même solvant un complexe avec  $SnCl_4$  auquel ils attribuent la composition benzoquinone-1,4 ·  $SnCl_4$ , alors que Meyer [8] a isolé, dans des conditions identiques, le composé benzoquinone-1,4 ·  $SnCl_4$  · benzène. Le composé benzoquinone-1,4 ·  $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_6$  a été signalé par Kohler [9].

Aucune étude spectrophotométrique de ces complexes n'avait été faite.

- 2. Partie expérimentale. 2.1. Produits utilisés. Benzoquinone-1,4, Fluka purum, resublimée sous pression réduite, F. 115°. Chlorure de méthylène, Fluka purum, redistillé sur  $P_2O_5$ , Eb. 38°. Benzène, Fluka, pour spectroscopie ultraviolette. Tétrachlorure de titane, Fluka purum, Eb. 32–35°.
- 2.2. Préparation des composés d'addition. Toutes les manipulations ont été effectuées dans une cage à gants dont l'air a été desséché par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel, et par  $P_2O_5$  contenu dans une capsule.
- 2.2.1. Formation du complexe de TiCl<sub>4</sub> dans le chlorure de méthylène. Nos essais ont confirmé que le composé d'addition doit être préparé et conservé à basse température et à l'abri de l'humidité.

Préparation: Une solution de benzoquinone-1,4 (BQ-1,4) dans le chlorure de méthylène (F.  $-96,7^{\circ}$ ) est refroidie par un mélange glace sèche-éthanol ( $-60^{\circ}$ ). L'addition, goutte à goutte, d'une solution de  $\mathrm{TiCl_4}$  dans  $\mathrm{CH_2Cl_2}$ , également refroidie (-50 à  $-60^{\circ}$ ), provoque l'apparition immédiate d'un précipité très fin, d'un jaune intense. Par filtration et séchage sous vide, toujours à  $-60^{\circ}$ , on obtient un solide jaune d'or qu'on peut conserver à  $-60^{\circ}$  à l'abri de l'humidité, mais qui se décompose rapidement à partir de  $-40^{\circ}$  en dégageant du gaz chlorhydrique et en laissant un résidu brun-noir.

2.2.2. Formation du complexe de TiCl<sub>4</sub> en solution benzénique. Le complexe BQ-1,4·TiCl<sub>4</sub>, décrit comme stable dans les conditions ordinaires, a été isolé par Soumarokova et coll. [7] à partir d'une solution benzénique. La coloration de ce complexe étant, en outre, différente du nôtre, nous avons repris l'étude du composé d'addition obtenu en solution benzénique.

Préparation: A une solution benzénique de la quinone on ajoute goutte à goutte 2 équivalents moleculaires de  $TiCl_4$  également en solution benzénique. Le précipité rouge-brun qui apparaît immédiatement est filtré et séché sous pression réduite et à l'abri de l'humidité. On recueille un solide rouge-brun, stable à température ordinaire.

2.3. Composition et propriétés physiques des composés étudiés (voir tableau 1).

Composés d'addition	Analyse		Propriétés			
		% C	% H	% C1	% Ti	physiques
BQ-1, 4 · TiCl <sub>4</sub>	Calc. Trouv.	24,17 23,76	1,343 1,50	47,61 48,63	16,08 16,4	jaune d'or déc. – 40°
BQ-1,4 · TiCl $_4$ · benzène	Calc. Trouv.	38,34 38,06	2,413 2,63	37,73 37,98	12,74 12,95	rouge-brun

Tableau 1. Analyse élémentaire et propriétés physiques des composés d'addition obtenus

 $Procédés\ de\ dos ages$ : BQ-1,4 · TiCl<sub>4</sub>: une prise prélevée sous atmosphère d'azote sec, à  $-60^\circ$ , est introduite, dans la cage à gants, dans un tube taré à fermeture hermétique préalablement refroidi. Les pesées se font à la température ordinaire.

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés¹) selon Pregl. Le chlore et le titane ont été dosés, dans le complexe BQ-1,  $4 \cdot TiCl_4$  par gravimétrie microanalytique, et dans le complexe BQ-1,  $4 \cdot TiCl_4 \cdot C_6H_6$  respectivement par potentiométrie argentométrique et par gravimétrie de  $TiO_2$ .

2.4. Spectrométrie infrarouge. Spectromètre Perkin-Elmer 521 à réseaux optiques; la quinone a été examinée en pastille de KBr; le complexe  $\mathrm{BQ-1,4\cdot TiCl_4\cdot C_6H_6}$ , en dispersion dans le nujol ou l'hostaflon (polytrifluorochlorocthylène) les fenêtres des cellules étant en KBr ou BrCs. Le spectro-

<sup>1)</sup> Dosages exécutés par le Dr K. Eder, que nous tenons à remercier.

gramme de BQ-1,  $4 \cdot \text{TiCl}_4$  a été enregistré à l'aide d'une cellule pour basses températures, refroidie par le mélange acétone- $\text{CO}_2$ , et comportant les mêmes fenêtres.

### 3. Interprétation des spectres d'absorption infrarouge (figure 1).

3.1. Benzoquinone-1,4. L'attribution complète des vibrations actives en IR. de la benzoquinone-1,4 a été tentée par Anno & Sadô [10], Davies & Prichard [11]. Charney & Becker [12] se basant sur le spectre Raman de la quinone étudié par Stammreich & Sans [13] (en solution dans CCl<sub>4</sub>) complétèrent cette attribution, tandis que Anno [14], ainsi que Deschamps et coll. [15], présentèrent une analyse en coordonnées normales

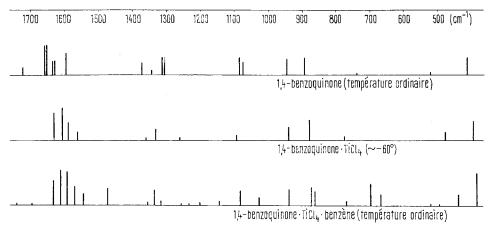


Fig. 1. Spectres infrarouges de la benzoquinone-1, 1 et de ses composés d'addition avec  $TiCl_4$  (schémas de Kohlrausch)

des vibrations fondamentales de la benzoquinone-1,4. Le spectre Raman de la benzoquinone-1,4 solide fut enregistré par Stenman [16] et par Deschamps et coll. [15].

La présence d'une structure complexe dans la région associée à la vibration carbonyle de la benzoquinone-1,4 a été signalée par Josien & Deschamps [17], Lee & Wilmshurst [18], Cosgrove et coll. [19].

Anno & Sadô [10], Bagli [20], Brown [21], ont suggéré que le double maximum de la bande carbonyle (1667 et 1656 cm $^{-1}$ ) dans  $CS_2$  pouvait être provoqué par une résonance de Fermi entre la vibration C=O fondamentale et une bande de combinaison.

Becker, Ziffer & Charney [22] étudièrent les spectres IR. de dérivés isotopiques de la benzoquinone-1,4. Dans les dérivés contenant <sup>18</sup>O dans lesquels la fréquence de la vibration de valence C=O est déplacée, une seule bande apparaît, confirmant ainsi la présence d'une résonance de Fermi.

Charney & Becker [12] attribuent le doublet 1656 et 1668 cm<sup>-1</sup> (dans  $CCl_4$ ) à une résonance de *Fermi* entre la vibration de valence C=O fondamentale ( $B_{1u}$ , 1666 cm<sup>-1</sup>) et une bande de combinaison: 600 ( $B_{3g}$ ) + 1066( $B_{2u}$ ) = 1666( $B_{1u}$ ).

Dans le spectre de la benzoquinone-1,4 solide, le double maximum de la bande carbonyle se situe à 1662-1653 cm<sup>-1</sup>. En nous basant sur le spectre *Raman* décrit par *Deschamps* et coll. et sur nos résultats (tableau 8), cette bande de combinaison deviendrait 600 (B<sub>3g</sub>) + 1072 (B<sub>2u</sub>) = 1672 (B<sub>1u</sub>). Par suite de l'anharmonicité des

vibrations réelles, cette bande de combinaison devrait apparaître à un nombre d'ondes un peu inférieur. Il est donc possible d'admettre que cette bande entre en résonance avec la vibration de valence  $\omega$  (C=O) fondamentale (B<sub>1u</sub>).

Un important épaulement vers  $1673 \, \mathrm{cm^{-1}}$  (dans  $\mathrm{CCl_4}$ ) a été signalé par  $\mathit{Brown}$  [21];  $\mathit{Charney} \, \& \, \mathit{Becker}$  [12] proposent de l'attribuer à une bande de combinaison 794  $(\mathrm{B_{2g}}) + 882 \, (\mathrm{B_{3u}}) = 1676 \, (\mathrm{B_{1u}})$ , dans  $\mathrm{CCl_4}$ . A l'état solide, la combinaison donnerait  $796 + 892 = 1688 \, \mathrm{cm^{-1}}$ , valeur qui nous paraît compatible avec l'expérience.

3.2. Benzoquinone-1,  $4 \cdot TiCl_4$ . — Vibration de valence carbonyle. Le doublet associé à la fonction C=O pour la quinone est absent. En revanche, apparaissent 2 bandes de forte intensité situées à 1630 et 1605 cm<sup>-1</sup>.

Si nous considérons le composé de stoechiométrie 1:1 comme formé de molécules isolées, un seul des deux groupes carbonyle devrait être complexé, l'autre demeurant libre. La symétrie du composé d'addition ne pouvant être supérieure à  $C_{2v}$ , il devrait apparaître deux «bandes carbonyle», dont l'une, peu déplacée, resterait proche de  $\omega(C=O)$  tandis que l'autre serait assez nettement abaissée.

Dans cette hypothèse, la bande située à 1605 cm<sup>-1</sup> correspondrait à la vibration de valence  $\omega(\text{C=O} \rightarrow)$  complexé et 1630 cm<sup>-1</sup> à  $\omega(\text{C=O})$  libre. Cette fréquence 1630, cependant, semble bien trop déplacée pour répondre à cette attribution.

La bande 1630 cm<sup>-1</sup> pourrait également correspondre à l'épaulement situé à 1634 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de benzoquinone-1,4 solide, épaulement signalé en solution dans CCl<sub>4</sub> par *Charney & Becker* et dont l'origine n'a pas été indiquée dans la littérature. Dans cette hypothèse, nous n'observerions qu'une valeur pour la fréquence carbonyle perturbée (1605 cm<sup>-1</sup>) et il faudrait en conclure que les deux groupes carbonyle de la quinone ont été attaqués par TiCl<sub>4</sub>.

A l'examen du spectre, nous ne pouvons toutefois écarter l'hypothèse de la correspondance de cette bande 1630 cm<sup>-1</sup> avec la fréquence carbonyle perturbée  $\omega(C=O \rightarrow)$ .

L'attribution exacte de ces deux bandes de très forte intensité paraît donc, pour l'instant, difficile à préciser. Puisqu'il y a certainement un abaissement de fréquence résultant de la complexation, nous pouvons cependant conclure, conformément aux résultats obtenus dans notre Institut lors de nombreuses recherches sur les composés d'addition, qu'il se forme une liaison dative entre l'atome central de l'accepteur électronique (Ti) et un ou deux des atomes d'oxygène des fonctions carbonyle de la quinone, ce que nous tenterons de mieux préciser dans la suite (v. paragraphe 4).

Autres vibrations. Le spectre du complexe indique que l'addition de TiCl<sub>4</sub> a apporté des variations dans l'ensemble du spectre de la benzoquinone-1,4.

Or, un déplacement des fréquences des vibrations fondamentales doit entraîner, si leur attribution proposée est exacte, la disparition de bandes de combinaison de la benzoquinone-1,4. On constate en effet dans le spectre du complexe l'absence des bandes 1718 cm<sup>-1</sup>, 1682 cm<sup>-1</sup> et 1342 cm<sup>-1</sup> de la quinone.

La vibration de valence C=C située à 1595 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de la benzoquinone-1,4 doit être perturbée par l'apparition de la bande de forte intensité 1605 cm<sup>-1</sup>. Nous l'assignerons à l'épaulement se trouvant à 1587 cm<sup>-1</sup>.

Nous ne pouvons préciser l'origine des fréquences observées dans le spectre IR. du composé d'addition car nous ne savons pas dans quel sens agissent les perturbations introduites dans le système par l'acide de *Lewis*. Les calculs qui suivent tenteront de répondre à cette question.

3.3. Benzoquinone-1,  $4 \cdot TiCl_4 \cdot benzène$ . La disparition de la fréquence carbonyle de la benzoquinone-1, 4 indique également dans ce complexe l'existence d'une liaison dative. La fréquence carbonyle perturbée peut être, comme précédemment, attribuée soit à la bande de forte intensité 1614 cm<sup>-1</sup> soit à celle de forte intensité 1634 cm<sup>-1</sup>. Le déplacement de la fréquence carbonyle dans ce complexe est légèrement inférieur à celui constaté dans le composé benzoquinone-1,  $4 \cdot TiCl_4$  ce qui, indépendamment des données de l'analyse élémentaire, confirmerait la présence d'une molécule de benzène liée dans le complexe.

Le grand nombre de bandes IR. indique que la symétrie de ce complexe est abaissée par rapport à celle du composé précédent et que ces 2 complexes sont différents.

Le spectre du benzène que nous avons enregistré à l'état liquide (entre deux plaques de BrCs) montre trois bandes de forte intensité dont les attributions sont d'après Wilson, Decius & Cross [23]:

1481 cm<sup>-1</sup> (1485 à l'état de vapeur): déformation CCH dans le plan,

1034 cm<sup>-1</sup> (1037 à l'état de vapeur): vibration de valence C-C;

667 cm<sup>-1</sup> (671 à l'état de vapeur): déformation CCH hors du plan.

On constate en effet dans le spectre IR. du complexe la présence de trois bandes qui n'existaient pas dans celui de benzoquinone-1,4 · TiCl<sub>4</sub> et dont les fréquences sont très voisines de celles du benzène: 1476, 1032 et 671 cm<sup>-1</sup>.

L'épaulement situé à 1592 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à la vibration de valence C=C de la quinone, mais un massif d'absorption relativement large nous empêche de préciser la part due au benzène dans cette région. Comme pour le composé d'addition précédent, nous ne pouvons donc pas proposer sans données supplémentaires une attribution des autres bandes.

3.4. Etude de la structure de vibration de benzoquinone-1,4 et de ses composés d'addition à l'aide de modèles. Pour tenter d'élucider la structure de vibration de benzoquinone-1,4 ·  $TiCl_4$  nous avons calculé sur un modèle un peu simplifié les fréquences de vibrations fondamentales dans le plan par la technique GF de Wilson.

Si l'on se base sur le nombre des bandes du spectre IR., la symétrie de ce composé ne paraît pas très différente de celle de la quinone elle-même. Nous avons donc d'abord étudié un modèle imitant une chaîne de molécules dans le cristal, soit le groupe benzo-quinone-1,  $4 \cdot 2$  TiCl<sub>4</sub>, conservant la symétrie de la quinone,  $D_{2h}$  (figure 2). Un modèle benzoquinone-1,  $4 \cdot 1$  TiCl<sub>4</sub> de symétrie plus basse  $C_{2v}$  et représentant un cristal formé de molécules isolées du composé fait l'objet d'un autre calcul (paragraphe 4).

- 4. Calcul des fréquences, des constantes de force et de la contribution à l'énergie potentielle de vibration de ces constantes, pour le benzoquinone-1,4 et ses composés d'addition avec TiCl<sub>4</sub>.
- 4.1. Benzoquinone-1,4. Nous avons repris tout d'abord, par la méthode FG de Wilson [23], le calcul des fréquences de vibration de benzoquinone-1,4, en utilisant les dimensions et les angles de liaison donnés par Trotter [24] (groupe ponctuel  $D_{2h}$ ) et les constantes de force proposées par Deschamps et coll. [15], à l'exception des constantes de force des déformation C–C–H dans le plan, admises pour une meilleure concordance avec l'expérience égales à  $5.09 \cdot 10^5$  dyne/cm, après des calculs préliminaires. Nous n'avons considéré que les vibrations s'effectuant dans le plan de la molécule, soit les représentations irréductibles  $A_g$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  et  $B_{3g}$ , les axes de coor-

Tableau 2. Matrice F de la benzoquinone-1,4

Ф	0	0	0	0	-0,0700	-0,1500	04800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0090'0-	0096'0
<b>•</b> ,	0	0	0	0,1500	00200	0	0	-0,1800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0096'0	-009660 0,9600
ф°	0	-0,0700	-0,1500	0	0	0	0	0,1800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0090'0	0096%	0	0
<b>\$</b>	0,4500	0,0700	0	0	0	0	-0,1800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0090'0-0096'0	-9,000 0,960	0	0
_ <del>.0</del>	0	0,2000	0,2500	-0,250	-0,2000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,8500	0	0	0	0
` <u>`</u>	-07500	-0,1000 0,2000 0,0700 -0,0700	0	0	0,2000	00550	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,8500	0	0	0	0	0
e e	0	0	0	0	-0,2800 -0,2800	-0,2000 0,2500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0054	00000	0	0	0	0	0	0
G,u	0	0	0	0,2000	07800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	OOSH	0000	8,4500 2,0000	0	0	0	0	0	0
řo	0	0	04100	-0,1400-0,2000	0	0	0	-0,3000	0	0	0	0	0	0	00546	0000'	0,4500 2,0000 0,4500	0	0	0	0	0	0	0
a <sup>r</sup>	0	-0,2800	-0,2000 -0,1400	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	00546	00540 000017 00540	04500 2,0000 04500	0	0	0	0	0	0	0	0
a <sup>~</sup>	-0,2000	-0,2800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	04500	2,0000	00546	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ก์	-0,1400	0	0	0	0	-0,1400	-0,3000	0	0	0	0	0	2,0000 0,4500	0,4500 2,0000 0,4500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
R <sub>12</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	٥	5,0900	0	0	0	O	0	0	0	0	0	0	0	0
1,11	0	0	0	0	0	0	0	o.	0	0	5,0900	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7, 1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,0900	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
الر	0	0	0	0	0	0	0	0	5,0900	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ar <sup>ro</sup>	0	-0,7000	0,2500	0,2500	0004'0	0	0	00586	0	0	0	0	0	0	0	-0,3000	0	0	0	0	0	0081'0	-0,1800	0
7.	0,2500	-0,7000	0	0	0,700	0,2500	9,8500	0	0	0	0	0	-93000	0	0	0	0	0	0	0	0,1800	0	0	0081'0
7.5	00500 0,5000 0,2500		0	0,3500	2400 6,7500 0,2400 -0,7000-6,7000	0,3500 0,2100 4,4000 0,2500	0,7000 0,1500 9,8500	0	0	0	0	0	-0,1400	0	0	0	0	0007'0-	06576	0	0	0	0	-0,0700-0,15000,1800
చ్	00100	09-00 0,3500 0,070	5000 0,0400	4000 0,2100 0,3500	6,7500	0,2100	0,7000	-0,7000	0	0	0	0	0	0	0	0	0,200 -0,2800	-0,2800 -0,2000	0057'0 0007'0	9250-0,200	0	0	1500 0,0700	-0,0700
62	0	00.000	0	12	0,2100	0,3500	0	00570	0	0	0	0	0	0	0	-0,1400	-0,2000	0	0	-42500	0	0	04200	0
್ಟ್	0,3500	0,2100	4,4000	0,5000	00+00	0	0	0,2500	0	0	0	0	0	0	-0,2000	-0,1400	0	0	0	0,2000 0,2500	0	-0,4500	0	0
<sup>1</sup> 4,	4,4000 0,2100 0,3500	0,2100 6,7500 0,2100	0,3500 0,2100 4,4000	0,0700 0,5000	0,0700 0,3500 0,0700	0,5000 0,0700	0,2500-0,7000	-0,700 0,2500	0	0	0	0	0	-0,2800	-0,2800 -0,2000	0	0	0	-0,2500 -0,2000	0,2000	0,1500 0,0700	-0,0700-0,4500	0	0
, I	00044	0,2100	0,3500	0	0,0700	0,5000	0,2500	0	0	٥	0	0	-0,1400	-0,2000-0,2800	0	0	0	٥	-0,2500	0	0,1500	0	0	0
	3,		Π	Γ	ة. ئ	a <sup>o</sup>			5.	1310	R <sub>11</sub>	<b>R</b> <sub>12</sub>	$_{1}^{D}$		D <sub>3</sub>	D	D <sub>S</sub>	م	` <del>`</del>	. <del>o</del> .₄	$\phi_2$	♣	ф 2	•
L	_	l	<u> </u>	L_	<u>L_</u>		<u></u>	L		<u> </u>	L_	<u> </u>	<u>L</u> .	L		L	L	<u>L</u> _		<u> </u>	L			

données cartésiens ayant été désignés selon la notation recommandée par Mulliken [25]. La matrice F des constantes de force  $F_{kk}$  et d'interaction  $F_{kl}$  est donnée dans le tableau 2.

4.1.1. Analyse à l'aide des coordonnées internes. Les coordonnées internes  $R_k'$  comprennent les coordonnées de valence  $R_k$ , de déformation des angles C-C-C et C-C=C dans le plan  $D_k$ , de déformation des angles C-C=C  $\phi_k'$  et des angles C-C-H dans le plan  $\phi_k$ . Les notations utilisées pour les longueurs et angles de liaison et pour ces coordonnées sont données dans la figure 2.

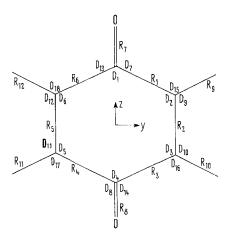


Fig. 2. Notations utilisées pour les longueurs et angles de liaison et pour les coordonnées internes

$$\begin{array}{lll} r_7 = r_8 = r \, (C - O) = 1,222 \, A & 2\alpha = angle \, C - C - C = 117^\circ \, 48' \\ r_1 = r_3 = r_4 = r_6 = r \, (C - C) = 1,477 \, A & \beta = angle \, C - C = C = 121^\circ \, 6' \\ r_2 = r_5 = r \, (C - C) = 1,322 \, A & \varrho = 1/r \, (C - C) = 0,677 \, \Lambda^{-1} \\ r_9 = r_{10} = r_{11} = r_{12} = r \, (CH) = 1,084 \, A & \\ Coordonn\'es \, de \, d\'eformation \, des \, angles : & \phi_1' = \frac{1}{2} \, (D_{13} - D_7) & \phi_4' = \frac{1}{2} \, (D_{14} - D_8) \\ \phi_2 = \frac{1}{2} \, (D_{15} - D_8) & \phi_3 = \frac{1}{2} \, (D_{10} - D_{16}) \\ \phi_5 = \frac{1}{2} \, (D_{17} - D_{11}) & \phi_6 = \frac{1}{2} \, (D_{12} - D_{18}) \end{array}$$

Afin que le lecteur puisse mieux se rendre compte de la signification des fréquences calculées vis-à-vis des déplacements intramoléculaires, nous donnons également les valeurs

$$V_{kn} = \sum\limits_{l} F_{kl} \, R_{ln}^{'} \, R_{kn}^{'} \, / \sum\limits_{k} \sum\limits_{l} F_{kl} \, R_{ln}^{'} \, R_{kn}^{'}$$
 ,

soit les contributions des coordonnées  $R_k$  à l'énergie potentielle  $V_n = \sum_k V_{kn} = 1$  de chaque fréquence  $\omega_n$ . Le calcul donne 24 valeurs de  $\omega_n$ , dont trois nulles par suite des redondances [26] suivantes:

représentation 
$$A_{\bf g}: (D_1+D_4)+(D_2+D_3+D_5+D_6)=0,$$
 représentation  $B_{1u}: (R_1-R_3-R_4+R_6)\sin\beta+\cos\beta/\varrho \ (D_2-D_3-D_5+D_6)=0$  représentation  $B_{2u}: (R_2-R_5)+(R_1+R_3-R_4-R_6)\cos\alpha+\sin\alpha/\varrho \ (D_2+D_3-D_5-D_6)=0.$ 

Il restera 2N - 3 = 21 vibrations fondamentales dans le plan de la molécule.

Le tableau 3 donne l'ensemble des valeurs ainsi calculées.

La fréquence  $1653\,\mathrm{cm^{-1}}$  ( $B_{1u}$ , dénommée dans la suite «fréquence carbonyle active en IR.» est due pour 79% de l'énergie potentielle aux déplacements des atomes C et O dans la direction de la valence dépendant des constantes de force intéressant les liaisons C=O, et pour 12% aux déplacements de valence C-C. La contribution des liaisons C=O à la fréquence  $1660\,\mathrm{cm^{-1}}$  ( $A_g$ ) est légèrement plus faible, 73%, alors que

Tableau 4. Représentation  $A_g$ : contributions à l'énergie potentielle  $V_{tn}$  pour chaque fréquence

$\omega_n$	3061	1705	1660	1120	<b>77</b> 0	444	0	$\sum_{n} V_{tn}$
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 + R_3 + R_4 + R_6)$	0,0014	0,1608	0,0230	0,0252	0,7840	0,0055	_	0,9999
$S_2 = 1/\sqrt{2} (R_2 + R_5)$	0,0078	0,3968	0,1830	0,1838	0,0600	0,1684	_	0,9998
$S_3 = 1/\sqrt{2} (R_7 + R_8)$	0,0001	0,0910	0,7272	0,0046	0,0587	0,1183	-	0,9999
$S_4 = \frac{1}{2}(R_9 + R_{10} + R_{11} + R_{12})$	0,9872	0,0046	0,0028	0,0005	0,0047	0,0001	_	0,9999
$S_5 = 1/\sqrt{2} \ (D_1 + D_4)$	0,0016	0,0974	0,0092	0,0165	0,0445	0,4983	0,3324	0,9999
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 + D_3 + D_5 + D_6)$	0,0012	0,0592	0,0031	0,0110	0,0484	0,2093	0,6676	0,9998
$S_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$	0,0005	0,1901	0,0516	0,7582	-0,0005	-	_	0,9999
$\sum_{\mathbf{t}} \mathbf{V_{tn}}$	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9998	0,9999	1,0000	6,9991

Tableau 5. Représentation  $B_{1u}$ : contributions à l'énergie potentielle  $V_{tn}$  pour chaque fréquence

$\omega_{ m n}$ S <sub>t</sub>	3059	1653	1344	951	707	0	$\sum_{ m n} { m V_{tn}}$
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 - R_3 - R_4 + R_6)$	0,0020	0,1193	0,1361	0,2697	0,2406	0,2322	0,9999
$S_3 = 1/\sqrt{2} (R_7 - R_8)$	_	0,7917	0,0497	0,0019	0,1567	_	1,0000
$S_4 = \frac{1}{2} (R_9 - R_{10} - R_{11} + R_{12})$	0,9902	_	0,0030	0,0056	0,0010		0,9998
$S_5 = 1/\sqrt{2} (D_1 - D_4)$	0,0003	0,0786	-0,0015	-0.0073	0,3859	0,5439	0,9999
$S_6 = \frac{1}{2} (D_2 - D_3 - D_5 + D_6)$	0,0071	0,0029	0,1011	0,4906	0,1742	0,2238	0,9997
$S_7 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$	0,0003	0,0074	0,7115	0,2394	0,0414	_	1,0000
$\Sigma_{ m t}$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999	5,9993

Tableau 6. Représentation  $B_{2u}$ : contributions à l'énergie potentielle  $V_{tn}$  pour chaque fréquence

$\omega_{\mathrm{n}}$ $S_{\mathrm{t}}$	3058,7	1595	1307	1066	402	0	$\sum_{\mathbf{n}} V_{\mathbf{tn}}$
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 + R_3 - R_4 - R_6)$	0,0016	0,0775	0,6571	0,0314	0,1457	0,0867	1,0000
$S_2 = 1/\sqrt{2} (R_2 - R_5)$	0,0061	0,5631	0,0044	0,2810	0,0288	0,1165	0,9999
$S_4 = \frac{1}{2}(R_9 + R_{10} - R_{11} - R_{12})$	0,9896	0,0048	0,0028	0,0024	0,0003	_	0,9999
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 + D_3 - D_5 - D_6)$	0,0018	0,0341	0,0619	0,0807	0,0246	0,7967	0,9998
$S_{7} = \frac{1}{2} (\phi_{2} - \phi_{3} - \phi_{5} + \phi_{6})$	0,0005	0,3172	0,1321	0,5503	-0,0002	_	0,9999
$S_8 = 1/\sqrt{2} \ (\phi'_1 - \phi'_4)$	0,0003	0,0032	0,1416	0,0541	0,8007		0,9999
$\Sigma_{ ext{V}_{ ext{tn}}}$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	5,9994

Tableau 3. Contributions  $V_{
m kn}$  de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence  $\omega_{
m n}$  de la benzoquinone-1, 4 Dans la première colonne la liaison ou l'angle dont la variation constitue la coordonnée interne R'<sub>k</sub>

2 0 0	,	0005 (2000) (2004 (2005) (2018) (2018) (2014) (2014) (2014) (2014) (2015) (2015) (2015) (2015) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014) (2014)	0,0842 0,044 0,0065 90288 90379 1,0086	८००० १,०००	6033 - 0,0725 0,995	0,0842 0,0444 0,0428 0,0136 0,0235 1,0073	0005 GOODY SONDE GOODY OF 1800 CONTROLOGICA	0, 199	0,9996	0,9975	0,9995	99995	- 0,9995	63388 0,0071 0,0890 0,996	2018 20004 9048 90008 90007 90085 90683 90853 90455 90449 902028 91227 90124 90435 44647 89023 9,0523 90061 90604 9,1301 9,1997 4,0679	004 8 18,0004 18,048 19,000 8 10,000 18,000	-0,0006 0,2140 0,4467 0,9279	10018 0,0004 0,0018 0,000 0,00	0,000 4 0,0148 0,000 8 0,000 7 0,000 8 0,000 1 0,000 1 0,000 1 0,000 0,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 0,000 0,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1,000 1	0,9978	999	1,64,0	4666	4666'0	4666 -   -   -	3796 6,994 6,994 6,996 6,999 6,999 6,999 6,998 6,998 6,998 6,998 6,998 6,998 6,999 6,999 6,999 6,999 6,999 6,999
402	701	214 0,0363 0	848 0,0144 0	14 0,0363 0,	9005 0,0004 0,040 0,005 0,020 0,005 0,041 0,000	842 0,0344	744 0,0363 0,	1.6	- 14:		1			j	23 0,0061 0	23 0,0081 -0		523 9,006+ 0,	23 0,0061 0,	- 0,4005	50040	1	1	1	1	0 4660 96
517 444		02 64 00	00	10284 O,OC	,0544 0,01	00	0284 0,0	- 0,059+	450'8	-		_	1	- 04491	0023 0,05	0023 0,05	- 0,2491	00 8300	,0023 0,00	3727	37.27	6400	- 6400	6,00	6400	9978 0,99
55		200247	1	0,0547	0,0547		46597			30005	5000'0	6,0005	6,0005	1	1,1641	0,1541 0		0,1641 0	0,1641 0	\$3754 6,3727	8,0579 0,37£7	6 9+600	64000 91000 5000 1000 - 86500 54510 51810 01610 0550 64110 52500 8400 81000 67100 Stab	64000 01000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15	04.75 0,012 0,000 0,013 0,052 0,052 0,053 0,053 0,019 0,0185 0,135 0,0558 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000	0 4660
202 027	,	,00 0'000	an	160 0,0602	70900 091	- 00	090'0 09	0,0009 0,0193 0,0784	48,000 600,43 0,0784	0,0012, 0,0022, 0,0007, 0,0007, 0,0007, 0,0006, 0,0074, 0,0072, 0,0005, 0,0005	2000, 2000, 2100, 2100, 6,000, 6,000, 6,000, 6,000, 6,000, 2100, 2100, 2100, 200, 200, 200, 2	3000 2 2000 2 2000 2 2000 1000 1000 1000	5000'0   8000'0   8100'0   4100'0   9000'0   1000'0   1000'0   1000'0   1700'0	-40036 0,022 2 0,1930	21 90435	21 0,0435	-0,0036 0,0222 0,1930	181 0,0435	21 0,0435	1		010,010	10,0403	101 0,0103	101000 10	9666'8
7.	-	0674 9,15	0,0300	0674 0,15	24.4 0,49	008000 -	06740,19	20,0 6,000	700 6000	00 14 0,00	0014 000	00'0 4100	0014 0,00	1036 O.a.	1237 2,00	1227 901	0,0036,000,	1227 0,07	1227 0,01	1		0598-901	1865° 94	0538 -0,00	0538 - QO	1998 0,79
1066	7,000	0,00790,	0,0919 0,1405	9,0079	0 62000	50410 61600	0,0079 0,	0 -		0,00060,	0 9000'0	0,0006	9000'0	-	0,02020,	0,0202	-	0,02020,0	0,0202 0,	0,0270	0,0270	937379	91375 0	91375 0	91375 0,	0'8666'0
	77.50	24 0,0063	- 0,0913	54 0,0063	23 0,0063	0,0919	540,0063	5,00,23	- 9,0013	02 0,000 1	1008'0 30	100000	10000	9,0082	82000 61	87000 51	9,0082	87000 61	87000 6	7.F	c.	10 0,1895	0 0,1895	0 0,1895	56810 01	3660 46
1207		1643 0,02	0,0022 -	1643 0,02	20'0 8491	2700'0	10/0 5491	_		005 000	100's toos	100 g 0'00:	xoo'o toou		455 0,00	455 0,04		155 0,0%	155 0,04	1740'0 90£0'6	0,0706 0,0427	330 0,19	1330 0,191	330 0,191	1330 0,191	1996 0,99
1,44		0,0340,0,	- Jac	6,0340 0,	0,03400,0	70	0,0340	8470'0	84700	0,000 7 90	1000 to	76 to000	to door	-aeco7;	0,0253 0,0	a0253 a1	- gaog-	90253 04	9,0253 0,0	9,0	0,0	00 52210	9,1779 0,0	0'0 6H1'0	9,1979 0,0	'o 8646'o
1497		3 91128	- 5	30,429	30,429	15	3 0,4129			2,000,2	2 0,002 2	2 0,002	2,000,2	-	5 0,0693	269008	1	5 90693	50,0693	0,0016 0,0264	4770'0 9100'0	23500	5 0,0523	] s zso'o] s	83500 8	96660 4
1575		862 0,019	- 02815	298 4019	2980,019	- 0,2815	1298 0,045	958	- 856	000	100'0 -	0,004	2,0012	393	007 0,008	809'0 too	568	00 £ 0'00 8	00 t 0'00 8	0,004	000	8+008+0	6£0'0 81	18 0,079	718 BOTT	166'0 466
1660	Out to	,0057 Q.O.	- 4160'0	0057 00	0027 0,0	4160	0,0 7500,0	9,0454 0,3636 0,3958	85686 98986 638486		- ±000's		- 10000	56500 94000 £840'0	0008000	0008 000	5650 94000 18400	0'0 8000	,0008 0,0	1	- <u> </u>	00 6310	00/6710	0'0 6710'	006310	9446 0,9
1705		20400	0,0030,0,1984	0,0402 0,	S.O. SOE	4,000 0,1984 0,0944	0,0402	9,0454 C	0 45400	2475 92434 90011 9,000	0.0011	1445 92474 GADA 40007	0 2474 0,0011	) £849'0	10,01480	0.0448	2 48400	984100	84100			64006 14006 50106 10006 186500 51516 58810 01610 05500 51140 51500 51600 81000 13100 51400 10000	6 St405	0 5440	25+400	9 4646 0
25.5	8	25 0,000	- 0,0036	4,000'0 50	5 0,000	1,000	2 9,000	<u> </u>	1	15 926 35	1475 9,1474 0,0071	46476 SI	15 9.2474	1	18 00004	40000 8	1	4000'0 8,	4000'0 8.	0,0002	6,0002.		0,000-1	4000	0,0001	9666 91
306, 3069	-	0,	1	9	0,0005 0,000		3,			6	0	- 2	35436 Off	20000	6	0	20000 -	-0	013 0,0018	6,0002 -	2000'0			i		9
3061		0,0003 0,0005	- 6800'0	3000, 6000,	0,00003 0,0	6,0039	6,000 8,0005		-	2476 89470	147'0 8947'0	0,2468 0,2470	04460 89460	80000	5,0003 0,0013	57000 500013	80000	0,000 3 0,0023	0,0003 0,0013	ga	90 -	- 1000'0	- 10000'0	- 1000'	1,000,0	9666'0 4666'0
3	_	R <sub>1</sub>	2.5	7 52	× V	R.5	2º.	7.	25.	F.) (4	.R10	R <sub>11</sub>	I	D <sub>1</sub>	200	6 6	0 <sup>5</sup> c	D <sub>5</sub> 0	) <sup>9</sup> C	, <sup>1</sup>	φ,	7 <sup>2</sup> <b>ф</b>	φ³ κ	φ 2	- မ	Z Z
<b>*</b>		C-C	CEC	2-3	υ	CEC	ပ္	0=0	0=0	H-J	Ŧ	Ŧ	H-3	J-J-J	2-C-C	2-2-2	0-0-0	J-J-J	2-2-2	0-0-0	0=3-3	H-0-0	H-0-0	C-C-H	H-0-0	:

celles des liaisons C=C est de 18% et celle de l'ensemble du noyau aromatique, de 20% environ.

4.1.2. Analyse à l'aide des coordonnées de symétrie. Les calculs précédents ne permettent pas de distribuer les fréquences calculées  $\omega_n$  entre les représentations irréductibles. Il a paru intéressant de reprendre ces calculs en coordonnées de symétrie  $S_t$ , par représentation irréductible, les contributions à l'énergie potentielle étant alors celles des  $R'_k$  qui sont liés par la symétrie moléculaire. Les tableaux 4, 5, 6 et 7 donnent les nombres d'ondes  $\omega_n$  ainsi que les contributions  $V_{tn}$ , normées à l'unité, des coordonnées  $S_t$ :

 $V_{tn} = \sum\limits_{u} F_{tu} \; S_{un} \; S_{tn} \, / \sum\limits_{t} \sum\limits_{u} F_{tu} \; S_{un} \; S_{tn} \; . \label{eq:Vtn}$ 

Tableau 7. Représentation $B_{3g}$ : contributions à l'énergie potentielle $V_{tn}$ pour chaque fréquence
---

$\omega_{ m n}$ S <sub>t</sub>	3061	1397	1221	603	517	$\sum_{\mathbf{n}} V_{\mathbf{tn}}$
$S_1 = \frac{1}{2}(R_1 - R_3 + R_4 - R_6)$	0,0022	0,4515	0,1017	0,2190	0,2256	1,0000
$S_4 = \frac{1}{2} (R_9 - R_{10} + R_{11} - R_{12})$	0,9879	0,0090	0,0008	0,0021	_	0,9998
$S_6 = \frac{1}{2}(D_2 - D_3 + D_5 - D_6)$	0,0091	0,2773	0,0478	0,6566	0,0092	1,0000
$S_7 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_6)$	0,0002	0,2093	0,7642	0,0064	0,0198	0,9999
$S_8 = 1/\sqrt{2} (\phi'_1 + \phi'_4)$	0,0005	0,0529	0,0853	0,1158	0,7453	0,9998
$\Sigma_{ m th}$	0,9999	1,0000	0,9998	0,9999	0,9999	4,9995

Le tableau 8 résume les résultats obtenus par le calcul et la comparaison avec les spectres IR. et *Raman* observés.

4.2. Benzoquinone-1,  $4 \cdot 2 \operatorname{TiCl_4}$ . Pour simplifier le modèle du complexe BQ-1,  $4 \cdot 2 \operatorname{TiCl_4}$ , nous avons supposé  $\operatorname{TiCl_4}$  réduit au point Ti. Nous situons ces atomes de titane dans le plan de symétrie  $\sigma^x$  et sur l'axe de symétrie  $C_2^x$  pour conserver la symétrie  $D_{2h}$  selon la remarque faite au paragraphe 3.4 (fig. 3).

Nous avons également utilisé la masse du titane au lieu de la masse de  $TiCl_4$ . En effet, Cassimatis [3], lors des calculs des fréquences de vibration effectués sur le donneur  $CH_3COCl$  et l'accepteur  $TiCl_4$ , a constaté que l'introduction de la masse Ti à la place du groupe  $TiCl_4$  ne modifiait que peu la valeur  $\omega(C=O \rightarrow)$ .

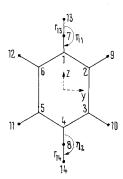


Fig. 3. Modèle simplifié du complexe BQ-1,  $4\cdot 2$   $TiCl_4$ 

Pour les nouvelles longueurs de liaison et constantes de force nous avons adopté les valeurs déjà utilisées par Cassimatis [3], Petitpierre [4] et Weber [5]:

Tableau 8. Nombres d'ondes observés et calculés pour la benzoquinone-1,4 (vibrations situées dans le plan de la molécule)

observé		calculé					
IR.	Raman	Deschamps	ce travail		Représen-	Attribu-	
ce travail	Deschamps et al. [15]	et al.	Coord. internes	Coord. symétrie	tation irréductible	tion appro- ximative	
_	3059	3063	3061	3061	$A_{\mathbf{g}}$	$v_{ m CH}$	
_	3059	3062	3061	3061	$\mathrm{B}_{\mathrm{ag}}$	$v_{\mathbf{CH}}$	
3063	_	3061	3059	3059	$\mathrm{B_{1u}}$	$ u_{\mathbf{CH}} $	
3063	_	3060	3058	3058	$B_{2u}$	$v_{ m CH}$	
_	1690 f	1708	1705	1705	$A_{\mathbf{g}}$	$\nu_{\mathrm{C}=\mathrm{C}}$	
_	1667 F	1663	1660	1660	$\mathbf{A_g}$	$\nu_{\mathbf{C}=0}$	
$1662 \ 1653 \ R.1$	F. –	1657	1653	1653	$\mathrm{B}_{\mathrm{1u}}$	$v_{C=0}$	
1595	_	1598	1595	1595	${f B_{2u}}$	$\nu_{\rm C=C}$	
	1392 m	1400	1397	1397	$\mathrm{B}_{\mathrm{3g}}$	$v_{\mathrm{C-C}}$	
1367	_	1359	1344	1344	$B_{1u}$	$eta_{ exttt{CH}}$	
1307	_	1310	1307	1307	$\mathbf{B_{2u}}$	$v_{C-C}$	
_	1226 e	1226	1222	1221	$\mathrm{B}_{\mathrm{3g}}^{-}$	$\beta_{ ext{ch}}$	
_	1147 F	1127	1120	1120	$A_{\mathbf{g}}$	$\beta_{ ext{CH}}$	
1072	_	1070	1066	1066	$\mathrm{B_{2u}}$	$\beta_{\mathrm{CH}}$	
942		949	951	951	$B_{1u}$	déformation du squelette	
	770 m	772	<b>77</b> 0	770	$A_{\mathbf{g}}$	$v_{\mathrm{C-C}}$	
741	_	708	707	707	$\mathrm{B}_{\mathrm{1}^{\mathrm{u}}}$	déformation du squelette	
-	600 f	604	603	603	$\mathrm{B}_{3^{\mathbf{g}}}$	déformation du squelette	
_	<b>4</b> 76e	517	517	517	$\mathrm{B}_{\mathrm{3g}}$	$\beta_{c=0}$	
-	443 F	445	444	444	$A_{\mathbf{g}}$	déformation du squelette	
412		402	402	402	$B_{2}u$	$\beta_{c=0}$	

R.F.: résonance de Fermi

$$r_{13} = r_{14} = r_{O-Ti} = 1,90 \text{ Å},$$

constante de force de la liaison O-Ti:2,75 · 105 dyne/cm,

constante de force de la vibration de déformation de l'angle C–O–Ti:0,60  $\cdot$  10 $^{-11}$  erg.

Le choix des coordonnées internes est le même que pour la quinone (paragraphe 4.1.1) avec en plus:

coordonnées de valence O-Ti:

$$R'_{13} = R_{13} = \Delta r_{13}; \quad R'_{14} = R_{14} = \Delta r_{14};$$

coordonnées de déformation de l'angle C-O-Ti:

$$R'_{15} = H_1 = \Delta \eta_1, \quad R'_{16} = H_2 = \Delta \eta_2.$$

 $<sup>\</sup>eta_1 = \eta_2 = \text{angle C-O-Ti} = 180^\circ,$ 

4.2.1. Fréquences fondamentales calculées. Nous faisons varier les constantes de force  $F_{7,7} = F_{8,8} = F(C=O)$  de la matrice F du modèle de leur valeur 9,85 · 10<sup>5</sup> dyne/cm pour benzoquinone-1,4 jusqu'à obtenir un nombre d'ondes proche de celui de la fréquence «carbonyle perturbée»  $\omega(C=O \rightarrow)$  observée pour le composé d'addition; dans le tableau 9, nous ne considérons que la fréquence carbonyle appartenant à la représentation  $B_{1u}$ , active en IR.

Tableau 9. Variation de la fréquence carbonyle perturbée en fonction de la constante de force F(C=O→)

Constante de force $F(C=O\rightarrow)$	9,15	9,1	9,0	8,8	8,75	(10 <sup>5</sup> dyne/cm)
Fréquence carbonyle calculée	1631	1627	1620	1605	1602	(cm <sup>-1</sup> )

Dans le spectre IR. du composé d'addition deux bandes apparaissent, à 1630 et à 1605 cm<sup>-1</sup>. En ajustant la constante de force d'après 1630 cm<sup>-1</sup>,  $F(C=O \rightarrow)$  devient égal à 9,15 · 10<sup>5</sup> dyne/cm; d'après 1605, on obtient 8,8 · 10<sup>5</sup>. Cette variation de F(C=O) n'entraı̂ne que de faibles variations des autres fréquences calculées (tableau 10).

Afin de choisir la constante de force paraissant le mieux convenir au composé d'addition étudié ici, nous avons comparé le résultat de nos calculs avec les résultats obtenus par Cassimatis [3] pour les composés acétone·  $\mathrm{TiCl_4}$  ( $\Delta F(\text{C=O}) = F(\text{C=O} \rightarrow) - F(\text{C=O}) = -1,69 \cdot 10^5$ ) et chlorure d'acétyle·  $\mathrm{TiCl_4}$  ( $\Delta F(\text{C=O}) = -2,70 \cdot 10^5$ ), par Petitpierre & Susz [4] pour acide benzoïque·  $\mathrm{TiCl_4}$  ( $\Delta F(\text{C=O}) = -3,26 \cdot 10^5$ ) et par Susz & Weber [5] pour acétaldéhyde·  $\mathrm{TiCl_4}$  ( $\Delta F = -2,03 \cdot 10^5$  dyne/cm).

La valeur 9,15 · 10<sup>5</sup> dyne/cm, pour laquelle  $\Delta F$  ne vaut que  $-0.7 \cdot 10^5$ , nous paraît donc par comparaison trop faible et nous adopterons  $F(C=O \rightarrow) = 8.8 \cdot 10^5$  dyne/cm ( $\Delta F = -1.5 \cdot 10^5$ ), ce qui conduit à considérer le nombre d'onde 1605 cm<sup>-1</sup> comme celui de la fréquence «carbonyle perturbée» active en IR. ( $B_{1u}$ ).

Les contributions  $V_{\rm tn}$  de l'énergie potentielle  $V_{\rm n}$  obtenues à l'aide des coordonnées de symétrie ont été calculées mais ne sont pas indiquées ici. De ces calculs proviennent les représentations irréductibles indiquées.

Le tableau 10 donne les nombres d'ondes  $\omega_n$  calculés à partir de la constante de force  $F(C=O \rightarrow) = 8.8 \cdot 10^5$  dyne/cm, ainsi que les contributions à l'énergie potentielle  $V_{\rm kn}$  des coordonnées internes  $R_{\rm k}'$ .

Le tableau 10 indique que pour la fréquence carbonyle antisymétrique (B<sub>1u</sub>) la contribution des déplacements de valence C=O a augmenté de 6% par rapport à la quinone de départ, tandis que celle des déplacements C=C n'est plus que de 3% et celle de l'ensemble du cycle de 11%. Pour 1605 cm<sup>-1</sup>, la fréquence carbonyle symétrique (A<sub>g</sub>), la contribution C=O est abaissé d'environ 4%, alors que celles des liaisons C-C demeurent pratiquement inchangées.

Pour ce qui concerne les fréquences actives en IR. ( $B_{1u}$  et  $B_{2u}$ ), l'addition de deux molécules d'accepteur A a les effets suivants.

Les fréquences des vibrations de valence C-H (3059 cm<sup>-1</sup>), de déformation C-H (1347 cm<sup>-1</sup> et 1069 cm<sup>-1</sup>), de valence C=C (1595 cm<sup>-1</sup>) et de valence C-C (951 cm<sup>-1</sup>) ne sont que très peu perturbées. Pour chacune de ces fréquences, les contributions à l'énergie potentielle ne varient que peu par rapport à celles de la benzoquinone-1,4.

En revanche, la vibration de valence C-C située à 1307 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de la benzoquinone-1,4 subit un déplacement de 21 cm<sup>-1</sup> vers les plus grands nombres d'onde. Une augmentation de 93 cm<sup>-1</sup> est à noter pour la fréquence 707 cm<sup>-1</sup> de la

Tableau 10. Contributions V<sub>kn</sub> de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence on de benzoquinone-1,4·2 TiCl<sub>4</sub>

5	1,0104	9,9544	0,9743	1,0143	61986	0,9753	86660	3666'0	8 666'0	998	9 66	948	998	0,8702	47620	1,1724	1,1569	1,0136	1666'0	£666'0	86660	0,9998	8666'0	8666'0	6,8999	56660	0,9999	0,9999
<u>}</u>		60	1		1 1		6,	6'0	6'0	6660	6666	6660	1,0						6'0	60	66	60	8	9,	9,5	60	8,	60
c	1 0,0498	1	8 0,043	0000	6000'0	48800	_	1	- 1	- 1		!	0,06050,3948 9,0228 1,0998	90007 GADH 6 02827 GABS	2/0 9	4914'0 GOO'O	7 0,18	95							1	<u> </u>		!
c	1670'0	3 0,002	9010	10,022		1910'0	-	1	-	i		_	50,394	6 028	7 0,067		5 0,015	3 0,158	-	1					,	1	1	<u> </u>
ç	31100	0,0038 9,0103 9,0025	0,000,0	9/00	4610'0 8500'0	0,0037 Q,0014	ı	1	1	1		1	0,060	400/2	2,00,5	94.816	1480	0,27	7	1			1	1	1	_	7	1
30	\$8000	9,003	g.00,0	0,0037	800'9	0,003	1	1	I	l	-	1	1	9000	0000	[	0000	0,000	0,1423 0,2035	0,1423 02035	1	1	3	-	1	ŀ	43496 02837	FE870 96460
150	-0,000	-	+000°	45500 0520 0664-0,000 40057 0,0169 0,020 0,000		trado-	1	1	- 1	l		1	-1	0,0017 9,0040	0,000		400'0	10000-68510 277.20 tous o chos a f120 e Exasa	0,142	741'0	40000	0,0004	40004	40000	1	1	9349	24.9
203	99000	19406	9,006	9900'0	19400	0,4066	0,0743 0,0893	C,0743 8,0893		ļ	1	1	24110 61145	6,20,0	6,0217	24110	1700	1700	. 1	1	1	1		1	0,3371 0,1936	9:63/6	1	1
367	9900'0 8410'0	Ī	8410'0	8 410'0	- 1	8+10'0	0,0743	0,0743	1		-		6/16	£200'0	5,00,2	614a'a	8,00,0	0,0073	1	1	7100b	2/00%	210000	210018	0,337H	1,486	۱	
519	22400	61100	0,04,22	27400	6110'0	40000-9900'8 8410'0 7840'0	- 1	1	1000'0	10001	10000	10006	1	2400/5	2,00,0		2400'0	0,0072	0,1934	9,034	1		1	}	, ,	ļ	0,1957	4561,6
553	2/11/2	1	0,1112	21115	1	2/11/2	ı	1	20000	2,000,0	9,4002	2000'0	1	0,0552	q <i>0552</i>	1	25500	0,06552	4561'0 4751'0	45610 47510	6,00,0	8,00,9	6/000	61000	1	1	9080'0	+561'0 9080'O
613	28/0'2	0,0233	9,018 3,1112 0,0422 0,0148 0,0066 -0,0004 0,0037 0,0002 0,0108 0,0433	27740 21116 281060 85006 02406 40218 88906 44006	0,0233	0,0157 0,1156 0,0351 0,1575 0,0072 0,0063 0,0047 0,0668 0,1704 0,0420 0,0038 0,0115	ı	ı	20000 20000 40000 20000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000	1000 a 2000 2000 4000 4000 0000 010010 1000 010000	7000 2000'S 1000'S 8008'O 0100'S 1100'S 9000'S	10006 20060 20000 40000 80000 01000 41000 50000 10000	965/0	0,0388 0,0552	980%	9 <i>ESI'b</i>	9889	6,0388	-	1	1	}	1	ı	0,2080	02020	1	
959	8500'	İ	8500'0	85000	1	8500'0	I	١	4000'0	40004	0,0004	4000'0	1	0,1176	9)1116	1	0,177.6	91116	60516	6asta	0,0064	0900'	09 00%	0900'			4501'0	45016
200	0,0420		07400	07400	1	07000	85700	1,0258	50000	6,0003	50000	80000	6/2/3	2040'0	0,0402	6/5/0	20405	2040'0	-	Ī	1010'0	ioto'a	1010'0	1010'0	3,1375	9,1375		1
303	1021	41500	31704	40£16	4150'0	40110	35700 60000 00000	8570'8 8030'8	0,00,0	0,000	0100'6	0100'0	5151'0 STOO'0 SHOOD	9800'0	3,0036	-0,0045 0,0025 0,573	9600'	,0036	_	١	- 0,0001	1000'0	10001	0,000/	0,0005 0,0759 0,1375	5751,0 8270,0 2000	1	1
126	8890		8890	8890'	١	3,0658	30010	0100'0	4100'0	100'	4100'	410016	54000	102/0	10216	54000	10316	1021'	1	1	1190	1190'	1190'1	1190'	,0005	5000	1	-
1069	2400	104/0	6 + 400°	1400	10HI	7400	Ī	١	5000%	5000	5000,	5000	1	5810	(8/01		5910%	183	HS70'0	H.570'0	1420	1420	1420	1420	9	,	45000	4500/2
1211	6 6900	0,0884 0	6900	6906	0,0884 0,401	6900	13000	1700'0	1000	-		1000'	£800'0	8700	3700	9,0087	8700	8 700			1900	1980	1900	1900	11 00'0	110010	-	
1230	9,1576 6,0122 0,0069 0,0047 0,0688 0,1704 0,0420 0,0038	6	0/37 6	0/92 0,	9	0.22.0	9	9	0001	9,0012 9,0023 8,0007 6,0007 9,0001 3,0001	\$,0012 0,0023 8,0007 0,0007 0,0001 0,0001	0 1000	0	0079'O,	0 6200	-	6 Et 00'	0 6±00	0424	4740	984ST	1978 0	1978 0	1978		1	4,000,0	#100
1323	1576 0,	0,0013	1576 0,	15760	6,00,0	15760			0000	000kg	800F	1000'0 \$000'0 £000'0 £700'0 2100'0		0157 0	9157 9	1	9 FS10	0157 B	H7406 6540'0	4740'0 6540'0	9820	08880	8870	0288	1	1	1410	4+00'0 1+10'0
1347	9351 0,	<u> </u>	03519	03510,	9.	0351 0	14700	1470'0	000F 0	900g	Boot 0	boot	-0,0001	0241	07770	-0000	1470	01470	_e, _	9	1752	1358	H52 0	1752.0	15000	1500%	9	-8-
14001	1156 0,	<u> </u>	1156 0,	1156 0,	<u> </u>	1156 4,	9	-0	00230,	0023 8,	0023 0	0 5705	1	0690	0690	1	0 0690'	0690	9316		08840	04380	04380	04389	9	ا	0,000,0	atoo's
1595	0197 0,	5/87/0	0/97 0,	6 1810	0,2815	01570	i i	1	\$ 7/00	0012 0,	0012 0,	0012 0	1	1808	00840	1	0084 0	0 7800	9,0015 9,0316	9180'0 5100'0	01660	03810	07-91 0,	61660	1	1	9	6
1005	1281 0,0151 0,0307 0,0197 0,1156 0,0351	1	8500,0 01,40,0 4051,0 8830,0 Frodo 63 00,0 12810,0 3520,0 1280,0 321,0 5610,0 1620,0 1280,0 1880	0307 0,	8,	0307 0	3#/	374/	<u> </u>	ď	<b>g</b>	- d	0392	0111 0,0047 0,0005 0,0084 0,0630 0,0241 0,0157 0,0058 0,0028 0,0183 0,7201 0,036 0,0402	0005 0	1332	1981'0 L510'0 SHE'01 2 000'0 1970'0 1	0005 G	9	9	533 0,000 0,000 0,019 0,019 0,1752 0,018 0,1978 0,1900 0,0410 0,0611	0203 0,000 6 0.000 - 1120, 0.0418 0,1978 0,1978 0,1940 0,4420 0,0411 - 0,000 0,010 0,000 0,000	0392 1010 6 1000 1 1000 1 1.10 6 02 1 1 10 00 11 10 10 10 10 10 10 10 10 10	0900 6 10106 10006 - 1190 6 0211 6 0061 0 82616 28200 25416 8 2106 1640 27006 80000 26506 70000	8610	8610	İ	
1620	01910,	6910	0131 0,	01810	6910	C284 0,0191 0,0307	145,0 FEE. 0,3341	DES 0,3937 0,3741	7000	2000	7000	1000	354 0,0185 0,0392	6 2400	'0 ±400	0,0354 0,0185 0,0392	<b>\$</b> 04₹¢	00470	<u> </u>		8000	8 000	3008 6,	0008 0,	0001 0,0212 0,0198	8610,0 1120,0 1000	H	
669.	0 281 0	6910'0 6597	02810	0281 0,	26990,	0282 0,	0 5500	0000	0016 0,0002	2000'8 9100	0016 0,0001	20016 0,0002		0111	oni e,	0354 01	0111	01110	· 		0592 0,		2650	02650	00010,	0001		<u> </u>
3059 1	1000	20031 0,2	0 4000	2004 0,4	8910'0 86930 1800'0	0,	1	4	24.44		6 4140		96		0004 0	o'	4000	0000	2000'5	2000,0	0,000,0	0,00010,0	0'0007 0'0	2007 0,1	00	96	i	<u>'</u>
3059	1005 0,	8	2005	2005 00	8	9005			24.76 a,	24.76 0,	69442	U+76 0,	7007	OFF OF	oorz g	20000	70/7 Q	1017 O,	90	40	- 0	<i>₹</i>	<del>8</del>	<u>'ŏ</u> 		<u>'</u>		<u>'</u>
3061 3	500.	1	1005 0,0	1005 01	,	2005	<u> </u>		0 044	1470 G.	70 Of 16	1470 B.	8	253 0,0	1023 0,1	3	0530	023 04	2000'a	2,000,0	<u>'</u>		1	<del>                                     </del>	<del>  -</del> -	,		1
	0,000 9,005 9,0005 0,0004	0,0039	0,0003 0,0005 0,0005 0,000	8900,0 1280,0 0000 0,000 0,000 0,000,0 0,000 0,000,0 0	68000	40003 0,000,0 0,000	i i		9,2468 92470 07456 02474 0,	70894	70 89%	1,680,2	0,0008 0,0002	\$ 40003 GOOLS GOOF GOOD	5/21/0 1830 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18	80000	90003 0,0023 0,0017 0,000 6,0011	\$5000 \$2500 \$3000 \$1000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000 \$0000	8 	0,0	- 2000'0	2000	40002	20000		1	ı	
3001	1 d	2 °00	3.	13 d	R5 0/4	3. 60	72	ي د	<i>₽</i>	R10 0,2468 0,2470 0,2476 0,2474 0,	R11 02168 0,2470 02476 0,2474 0,	R12 92468 9,2470 0,2476 0,2474 0,	1, 40	2 40	D3 40	D4 00	2 C		- -	<b>,</b> •	φ <sub>2</sub>   ga	ф. ф	\$	ф.	<sup>2</sup> 13	R14 -		Н2 —
12						<u> </u>		"						•2	Н	-	1.1		لــّـ						FS	<u> </u>		<u>=</u>

benzoquinone-1,4 ainsi que l'apparition d'une forte contribution (27%) des vibrations des liaisons O-Ti.

La fréquence 402 cm<sup>-1</sup> attribuée aux mouvements de déformation C=O dans le plan pour la benzoquinone-1,4 subit une augmentation de 117 cm<sup>-1</sup>. Les principales contributions pour cette nouvelle fréquence sont les mouvements de déformation C=O (38%) et des angles C-O-Ti (39%).

On note également l'apparition de 2 fréquences actives en IR.:

l'une, calculée à 367 cm<sup>-1</sup>, est attribuée aux vibrations de valence des liaisons O-Ti (67% de l'énergie potentielle). Les vibrations des liaisons C=O interviennent également (15%),

l'autre, 80 cm<sup>-1</sup>, est liée aux mouvements de déformation dans le plan des angles C-O-Ti (57%). Cette fréquence, très basse, se trouve hors de la limite de détection de notre spectrophotomètre.

Dans le tableau 13 nous comparons les fréquences obtenues pour ce modèle à l'aide des coordonnées internes et des coordonnées de symétrie avec celles de la benzoquinone-1,4.

4.3. Benzoquinone-1,  $4 \cdot TiCl_4$ . Le modèle adopté suppose que l'on a une molécule de benzoquinone-1, 4 associée à une seule molécule d'acide de *Lewis*, la molécule complexe ainsi formée conservant son individualité dans le cristal.

Modèle: dimensions et coordonnées internes. Nous supposerons, comme précédemment, que l'acide de Lewis est située dans le plan de symétrie  $\sigma^x$  et sur l'axe z. Nous ne prendrons en considération que la masse du titane seul.

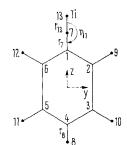


Fig. 4. Modèle simplifié du complexe BQ-1,4·TiCl<sub>4</sub>

Les longueurs et angles de liaisons sont les mêmes que pour la benzoquinone-1,4 et nous considérons en plus:

$$r_{13} = r_{O-Ti} = 1,90 \text{ Å}, \qquad \eta_1 = \text{angle C-O-Ti} = 180^{\circ}.$$

Par rapport à la benzoquinone-1, 4, les nouvelles coordonnées internes qui apparaissent sont:

la coordonnée de valence O–Ti =  $R_{13}^{'}=R_{13}=\Delta r_{13}$ ,

la coordonnée de déformation de l'angle C-O-Ti =  $R'_{14} = H_1 = \Delta \eta_1$ .

La symétrie du modèle adopté est nettement abaissée puisqu'il ne subsiste, comme éléments de symétrie, que l'axe  $C_2^z$ , le plan  $\sigma^y$  et le plan  $\sigma^x$ . Le modèle appartient donc au groupe ponctuel  $C_{2v}$ .

4.3.1. Valeurs des fréquences fondamentales calculées. Du fait de la syniétrie  $C_{2v}$  du modèle benzoquinone-1,4 · TiCl<sub>4</sub>, toutes les vibrations planes sont actives en IR.

Nous aurons donc deux fréquences carbonyle dont l'une correspondra plus précisément au carbonyle lié à l'atome de titane (coordonnée interne  $R_7$ ), et l'autre, au groupe carbonyle non lié (coordonnée interne  $R_8$ ).

Dans la matrice F de notre modèle, nous pouvons à nouveau faire varier la constante de force du carbonyle lié au titane, jusqu'à l'obtention de valeurs proches des fréquences expérimentales. Nous supposerons que le constante de force du groupe carbonyle non-lié reste toujours égale à  $9.85 \cdot 10^5$  dyne/cm.

Nous donnons dans le tableau 11 les fréquences calculées  $\omega(C=O)$  pour diverses valeurs de la constante de force  $F(C=O \rightarrow)$ . Pour préciser l'origine de ces fréquences nous avons également noté les contributions de la vibration carbonyle liée  $(R_7)$  et non-liée  $(R_8)$  à l'énergie potentielle totale pour chaque fréquence.

Constante de force $F(C=O\rightarrow)$	Fréquences carbonyle		is des variations énergie potentielle	Attributions appro- ximatives des
(10 <sup>5</sup> dyne/cm)	calculées (cm <sup>-1</sup> )	R <sub>7</sub> (%)	R <sub>8</sub> (%)	fréquences carbonyle
9,0	1658	2,9	73,5	C=O «non complexé»
	1626	74,2	2,7	C=O «complexé»
8,8	1657,6	1,6	75,0	C=O «non complexé»
	1612	74,0	1,3	C=O «complexé»
8,7	1657,6	1,2	75,4	C=O «non complexé»
	1605	75,1	0,9	C=O «complexé»
5,0	1657	0	76,7	C=O «non complexé»
	1282	54,2	0,9	C=O «complexé»

Tableau 11. Variation des 2 fréquences carbonyle en fonction de la constante de force F(C=O→)

D'après les contributions des énergies potentielles des 2 groupes carbonyle nous remarquons que nous pouvons classer les 2 fréquences carbonyle actives en IR. de ce modèle en une fréquence C=O «non-complexée» où domine la contribution du C=O libre, et en une fréquence C=O «complexée» où domine la contribution de la liaison  $R_7$  participant à la formation du composé d'addition.

Le tableau 11 indique que la variation de la constante de force n'entraîne qu'un abaissement de la fréquence C=O «non complexée». De ce fait il n'est pas possible de considérer les bandes observées en IR., 1630 cm<sup>-1</sup> et 1605 cm<sup>-1</sup>, comme appartenant à cette fréquence carbonyle «non complexée». Il est à noter que la constante de force  $5 \cdot 10^5$  dyne/cm que nous avons utilisée dans ce modèle constitue une limite inférieure. En effet, si l'on suppose que l'action d'accepteur de TiCl<sub>4</sub> est suffisamment forte pour qu'il y ait formation d'une simple liaison C-O, la constante de force de cette liaison C-O devrait se situer, d'après Wilson, Delcius & Cross [23] de 5,0 à 5,8 · 10<sup>5</sup> dyne/cm.

La constante de force  $F(C=O \rightarrow) = 8.7 \cdot 10^5$  dyne/cm (soit  $\Delta F(C=O) = -1.15 \cdot 10^5$  dyne/cm) paraît être la seule vraisemblable pour ce modèle et nous l'avons utilisée pour calculer les fréquences et les contributions  $V_{\mathbf{kn}}$  (tableau 12).

Les fréquences obtenues pour ce modèle à l'aide des coordonnées internes et des coordonnées de symétrie sont comparées dans le tableau 13 avec celles de la benzo-quinone-1,4.

Tableau 12. Contributions  $V_{kn}$  de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence  $\omega_n$  de benzoquinone- $l, d\cdot TiCl_4$ 

∑ <b>5</b>	4,0031	0, 3983	1,0023	9,0038 9,0433 9,0224 8,0464 4,0023	4042 90052 CANOT GOOD GOOD GOOD AND AND AND AND GOOD GOOF GOOF C, 9954	1,0011	0,9998	0.9942	94660	t 666 '0	2,9997	9,9996	9,767 8,436 9,0065 1,0149	9,0039 9,0005 9,1866 9,2759 4,0149	2717 GARL - GARL GARL GORL GORL GOLL GOLL GOLL GOLL GOLL GARL GARL GARL GOLL GARL GARL GARL GARL GARL GARL GARL	0,4327 0,000 0,0160 1,0145	03446	0,9430	9.1999	8661.6	0,9994	0,7497	£666'0	4.9994	6,9999	6,9778	0997 6 0999 6 0999 6 9998 6,999 6,9992 6,999 6 0,998 0,998 0,998 0,998 0,998 0,999 0,999 0,999 0,999 0,999 0,999
6		-appaz apszer o,	9,0038 9,0302 9,0276 8,0243 1,002	49100	90518	40223	1	1	1	1	-	ı	59006	65476	62680	0,4160	6660%	1474	1	Ī	1	1		1	1	1	9606
c	0,0288 0,0182	2000,0	0,0276	47700	90000	क्टा इत्र विकास मुख्य प्रमित्र क्रिय कि क्रिय कि क्रिय कि क्षा कि कि कि कि कि कि कि कि कि कि कि कि कि	1	1	1	1	1	1	908.44	9,1866	6,0078	Opon's	929 4 400 2 - 400 4 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40 40	महामान प्रकार हो जात है जिल्ला है कि तह के कि जात है जात है जात है जात है जात है जात है जात है जात है जात है ज	į	1	í	-	1	-		1	8666
C	00 x 63	1	20500	9,0433	9,0075	60243	1	1	١	1	1	1	19100	5000	0,1522	0,4327	9,8444	58400	ļ	1	١	١		1	!	ī	26667
121	0,000	4700'0	8500'b	8500'0	4200'0	6000'0		1	1	1	-	1	1	9,0039	9,0003	1	0,0003	65000	06456	9460	2000,0	4,000,7	40000	Suc,	1	0,6160	86660
270	0,0083 0,0034 0,0023 0,1594 0,0185 0,0174 0,0157 0,0009	0,042 0,0052 0,000 F 0,000 0,0389 0,040 0,0332 0,0024		ł	0,0392	90157	4254	2,0126	1	1	1	1	9,1683	निकार कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कुलान कु	46000	28400	4600%	425010		1	2000 govers across across a como a como a como stanto con 1523 a 1523 a 1523 a 1523 a 1500 a 1520 a 1520 a 1520	temporate and acceptance of the second state of the second sound second second acceptance and second second second	tano samo gone de anos estas  zrx'c	£8440		1,000	
445	40174	acHo	Eoso'a	sasalo	arra'o	44100	1	1	1	0,000	10000	1	1	0,0012	17100		17100	21000	0,0390	06996	0,000	8000'0	8,0008	8000%	1	24048	2666
3.42	58100	9,0389	2,0042	7/00°0	9,0385	30185	49000	goro		2,000,0	7000 b	1	45400	40103	1690'0	8718	9,0694	0,0103		1	0,0013	0,0010	9,00+0	0,0043	92777		+6660
CHS	45574	6,0010	0830 b	90620	0,00,0	0,459.4	1	- 1	1	2,000,0	4,000	1	١	50500	4850'a	1	45500	50800	0,1828 0,1570	0,0786 0,0786	0,000,0	9,00,63	0,00,23	disclo		50,00	4466
633	0,0023	6,000,0	29.39	52500	coin's	90.23		1	90006	9,0003	20003	9000%	1	0,1435	24076	-	0,1076	0,1435	0,1828	0,0786	opodo	44000	4,00%	04:00		520 00 02410	86665
747	H00'0	25000	ઉભરક <mark>ા વૃક્ષણ વૃક્ષણ મ</mark> ાઉભામ વ્યવસાર વૃત્રમાં કૃતિ છે. જે જે કૃતિ હતા કૃતિ કૃતિ કૃતિ કૃતિ વૃક્ષણ વૃક્ષણ વૃક્ષણ વૃક્ષણ	<u> EASTO PARO 10280 0 1820 0 1820 0 1820 0 1850 0 1850 0 1850 0 1850 0 1850 0 1850 0 1850 0 1860 0 18</u>	2500,0	160000	0,0010 0,0442 0,0400	9,000 9,000 0,0827	quety genera general general general general general general general general general general general	10000 30000 30000 50000 50000 50000 50000 50000 50000 50000 50000 50000 50000 50000	100000 20000   200000   200000   100000   210000   210000   100000   100000   20000   20000   210000   210000	2400,0 5000,0 4400,0 5000,0 400,0 4000,0 5000,0 5000,0 5000,0 5000,0 5000,0	-0,000 CP20,0 1400,0-	2,0662	0,0011	0,0320	4,00.41	2,062	1	Į	£500'0	5900%	gapes	£500'0	4490%	1	0,9996
208	0,2083	24500	00500	2050'0	90342	0,2083	2,0442	20000	5,0003	0,0013	5+000	50003	68000	1+00'0	663010	-0,0039 0,0719 0,0320	6570'0	4006	ļ	1	U,00.28	0,0037	90037	87000	4700 20110 50000	1	9,999
151	0,0089		26,00,0	22.900	1	6000	0,0070	8000 6	4,00,0	0,0013	40243	41000	14000-	6,1215	0,1175	-0,003	0,1215	21818		١	0,0603	9090'0	9090'0	0,0603	5000'0	1	8666
1068	1500,0	0,0901 0,1402	5,40,0	5×00'6	2,0901 0,1402	15000	1	1	50006	9000'0	9000'0	20005	1	4,000	1.4.700	1	0,4244	14100	07700	49:04	0,1453	0,1343	0,1343	0,4453		9,0035	0,9995
1120	0,0067	10606	0,000	4300%	1060'0	6,00,0	2,000,0	0,0093	40007	Looob	1.000'e	1,000,0	06000	6,0030	97000	0800%	27000	0500%	1	1	91919	9,1376	0,1876	6+6+0	0,001	1	9666
1226	0,0439	1	0,033	0,0331		9,013	1	1	10000	10002	0,000	10000	1	48000	30117	1	£HC'0	48000	9,0759 0,0364	3,0692 0,0489	64.563	40,20	4.240	0,1763		2700'0 OLYO'C	1666
1313	0,144	d'ach's	0,1746	0,1746	9,0012	140	1	1	0,000.5	6,000	60000	0,000	1	0,010	90200	!	202019	90109	0,075	2690%	25.00	62.60	0,0158	96500	1	aptro	2,999
1345	0,0346	-	190340	10,0340		0,034	9520'0	0,0250	4,000₽	40007	4000%	40000	40000	44306	84700	scoop-	8720'0	4500	I	1	4440	0,1783	58+16	14410	90052		1866
1402	90011 90523 9019+ 0,1346 0,0346 0,1442 0,0139 0,0067 0,0057 0,0699	-	4000	1000		4576	1	]	2000	0,0020	2000	0,000	1	190743	1590'0	1	45360	1700	0,0015 0,0379	0,0016 0,00.15	0,049	13500	9,0524	23400		4800%	0,9998
1595	3 9019	9.2339 20498 0,247 0,2875	3 0,0194	461040	0,333 q.0498q.047 q.2815	390191		1	1000	7,000	0,0012	1,000	1	40000	1 0,00%	1	18080	2800%	0,0015	0,0016	8000	26.200	36200	86.00			t 66'0
1605	1500	1000	790.2	20,002	14000	19052	19751	6000	1000	1	1	4,0007	0900	2005	oaro-	94046	0000	1 0,005	1	1	aub-	04000	4000	0000-b	20,000		0,999
1657	\$ 900t	30492	16700	6700	6400	1900	-qoots q0124 0,7512	46000 855+b 5140b	9000	90004 90004	40014, 40004	0,0014,0,0003	0,0312 0,0028 0,0601	0000-	7 0,002	45643 64334	4002	-4 RO	1	į	5 9073	3,000	9,004	5 0,013	9000 9,0000 9,0402		0,999
1701	\$5700 1		Ť		4	4 4025	4006	gapt						1		_	,	april		1	_	_			0,000		- 6
3028	00000	0,0031	5 9000	3,000	9,003	2 9,000			5 0,246	692475	147019	5,246	1	\$ 9000	8 0,000		8 0,000	8 0,0003	2000,0	goods.	6,0001	1000	1000	10000			1,000
1 3059	00000		00000	6 9,000,5		\$ 9,000		1	5 9247	19247	4024	59,247	20000	3 0,0012	3 0,007	20000	3 0,001	1,000	1		1			1			8 0,999.
3061	0,0003 0,0006 0,0005 0,000	<u>ق</u>	0,000 5,000 0,000 0,000 0,000	0,000,000,000,000,000,000,000,000,0000,0000	9	0,0003 0,0006 0,0005 0,000			9480 3445 9245	1947'0 8	8 0,246	3 0,842	8	90003 90023 9,0018 9,000	SCOOLS 8700,0 5300,0 5000,0	8	9,0003 8,0023 0,0018 0,0005	0,0003 0,0023 0,0078 0,0005	BJOENT.	ganz		1	7			1	666'0 9
190g 3.04	0000	2,0039			0,0039	_	1	1	Г.	R10 0,2468 0,2464 0,2476 9,2479	R11 10,2468 0,2464 0,2476 0,247	R12 10,2469 10,5475 10,246	80000	1 -	T				1	1	0000	1000	1000'0	6,000,1			COO'T 2666 0, 1998 0,9998 1,000
3/ 24/	. z	<sub>12</sub> 7		~7	2	200	5	5,00	20	2	127	R <sub>7</sub>	G.	2,2	<u> </u>	۵	1	ດື	-œ <sup>_</sup> '	-64	<b>−</b> €′′	-6T	<b>o</b> r⊓	عها	F.F.	H,	

Nous remarquons pour les fréquences suivantes du modèle benzoquinone-1,4 · TiCl<sub>4</sub> diverses variations par rapport au spectre de la quinone:

1701 cm<sup>-1</sup>. Le caractère de double liaison C=C a augmenté de 7% par rapport à celui des doubles liaisons de la benzoquinone-1,4.

802 cm<sup>-1</sup>. La contribution des liaisons C-C proches du C=O «complexé» est supérieure (41%) à celle des autres liaisons C-C (10%); ces liaisons représentaient 78% de l'énergie potentielle dans la fréquence correspondante de la benzoquinone-1,4. La contribution des liaisons O-Ti et C=O (lié au titane) atteint au total 24%.

747 cm<sup>-1</sup>. La contribution des liaisons C-C proches du C=O «non-complexé» est de 40% (24% pour celle des 4 liaisons C-C dans la benzoquinone-1,4).

Tableau 13. Comparaison entre les nombres d'ondes calculés pour les modèles benzoquinone-1,4, benzoquinone-1,4  $\cdot$  2 TiCl<sub>4</sub> et benzoquinone-1,4  $\cdot$  TiCl<sub>4</sub>

BQ-1,4 gr. ponctuel $D_{2h}$	BQ-1,4 $\cdot$ 2 TiCl <sub>4</sub> gr. ponetuel $D_{2h}$	Représentation irreductible $(D_{2h})$	BQ-1,4 · TiCl <sub>4</sub> gr. ponctuel $C_{2v}$	Représentation irréductible $(C_{2v})$	Attribution approxi- mative
3061	3061	$A_{\mathbf{g}}$	3061	A <sub>1</sub>	$v_{ ext{CH}}$
3061	3061	$\mathrm{B}_{3\mathbf{g}}$	3061	$\mathrm{B}_2$	$v_{ m CH}$
3059	3059	$B_{1}u$	3059	$A_1$	$v_{ m CH}$
3058	3059	$\mathrm{B_{2}u}$	3059	$\mathbf{B_2}$	$v_{ m CH}$
1705	1699	$A_{\mathbf{g}}$	1701	$A_1$	$v_{C=C}$
1660	1620	$A_{\mathbf{g}}$	1657	$A_1$	$v_{C=0}$
1653	1605	$\mathrm{B_{1u}}$	1605	$A_1$	$v_{\rm C=O}$
1595	1595	$\mathrm{B_{2}u}$	1595	$\mathrm{B_2}$	$v_{C=C}$
1397	1406	$\mathrm{B}_{\mathbf{3g}}$	1402	$\mathrm{B_2}$	$v_{C-C}$
1344	1347	$B_{1}u$	1345	$A_1$	$\beta_{\mathtt{CH}}$
1307	1328	$B_{2u}$	1318	$\mathrm{B}_{2}$	$v_{\mathrm{C-C}}$
1222	1230	$\mathrm{B}_{\mathrm{3g}}$	1226	$B_2$	$eta_{ ext{CH}}$
1120	1121	$A_{\mathbf{g}}$	1120	$\Lambda_1$	$eta_{ ext{CH}}$
1066	1069	$\mathrm{B_{2u}}$	1068	$\mathrm{B_2}$	$\beta_{\mathbf{CH}}$
951	951	$B_{1^{\mathbf{u}}}$	951	$A_{\mathbf{I}}$	déformation du squelette
<b>77</b> 0	803	$A_{\mathbf{g}}$	802	$A_1$	$v_{C-C}$
707	800	$\mathrm{B_{1u}}$	747	$A_{1}$	déformatior du squelette
603	656	$\mathrm{B}_{3\mathbf{g}}$	633	$\mathrm{B_2}$	déformation du squelette
517	553	$\mathrm{B}_{3^{\mathbf{g}}}$	549	$B_2$	$\beta_{C=0}$
444	618	$A_{\mathbf{g}}$	542	$A_1$	déformation du squelette
402	519	$\mathrm{B}_{2\mathbf{u}}$	445	$\mathrm{B}_2$	$\beta_{c=o}$
_	367	$\mathrm{B_{1u}}$	270	$\Lambda_1$	v <sub>O-Ti</sub>
_	208	$\Lambda_{g}$	_	_	$v_{\mathrm{O-Ti}}$
	159	$\mathrm{B}_{\mathrm{3g}}$	121	$\mathrm{B_2}$	$\beta_{C=O-Ti}$
_	80	$\mathrm{B_{2}u}$			$\beta_{\mathtt{C}=\mathtt{O}-\mathtt{Ti}}$

 $633~cm^{-1}$ . On observe une forte diminution de la contribution des déformations des angles  $\beta$  (50% au lieu de 65%) et des vibrations des liaisons C–C (6% au lieu de 22% dans la benzoquinone-1,4). La contribution des vibrations de déformation C=O a en revanche fortement augmenté (26% au lieu de 11%) alors qu'apparaît celle de l'angle C=O-Ti (15%).

 $549~cm^{-1}$ . La contribution des mouvements de déformation des C=O a fortement diminué (32% au lieu de 75% dans la benzoquinone-1,4) au bénéfice des coordonnées de valence C-C (40% dont 28% pour les liaisons C-C proches du C=O lié au titane, au lieu de 22%). La participation prépondérante de la coordonnée de déformation  $\phi_1'$  nous fait décrire cette fréquence comme due essentiellement au mouvement de déformation du C=O «complexé».

542 cm<sup>-1</sup>. On constate pour cette fréquence une diminution de la participation des vibrateurs du cycle alors que la vibration de valence O-Ti intervient pour 28% dans l'énergie potentielle.

445 cm<sup>-1</sup>. La très forte contribution (67%) de la coordonnée de déformation C=O non liée au titane nous permet de décrire cette fréquence comme étant due au mouvement de déformation dans le plan du C=O «non-complexé».

Deux nouvelles fréquences apparaissent dans ce modèle, l'une, 270 cm<sup>-1</sup>, est attribuée à la vibration de valence O-Ti; l'autre, 121 cm<sup>-1</sup>, est due essentiellement au mouvement de déformation de l'angle C=O-Ti dans le plan de la molécule.

5. Comparaison du spectre IR. du composé d'addition avec les fréquences calculées pour les deux modèles. – 5.1. Modèle benzoquinone-1,4 · A. Le modèle adopté pour la quinone rend compte de manière satisfaisante des vibrations de valence des groupes carbonyle. En fait, la fréquence active en IR. calculée (1653 cm<sup>-1</sup>) correspond au doublet 1662–1653 dû à la résonance de Fermi, et la vibration active dans l'effet Raman, calculée à 1660 cm<sup>-1</sup>, a été signalée à 1667 cm<sup>-1</sup>.

Tableau 14. Fréquences nouvelles actives en IR. devant apparaître d'après le modèle benzoquinone-1, 4 · TiCl<sub>4</sub>

Comparaison avec le spectre du complexe

Fréquences expérimen- tales Raman de la benzoquinone-1,4 (cm <sup>-1</sup> )	Déplacement calculé à l'aide du modèle (cm <sup>-1</sup> )	Fréquences nouvelles apparaissant, dans le spectre IR. du complexe, dans la région indiquée
1684 Ag	-6	vers 1680 cm <sup>-1</sup> : aucune
1667 Ag	- 3	vers 1665 cm <sup>-1</sup> : aucune
1392 B <sub>3g</sub>	+ 5	vers 1400 cm <sup>-1</sup> : aucune
1211 B <sub>3</sub>	+4	vers 1210-1220 cm <sup>-1</sup> : aucune
1147 Ag	0	vers 1150 cm <sup>-1</sup> : aucune
770 Ag	+ 32	vers 800 cm <sup>-1</sup> : aucune. La bande 776 cm <sup>-1</sup> peut être plus vraisemblablement attribuée à une vibration de déformation du squelette
600 B <sub>3g</sub>	+ 30	$vers 620-630 cm^{-1}$ : aucune
476 B <sub>3g</sub>	+32	vers 500 cm <sup>-1</sup> ; aucune
443 Ag	+98	vers 500-540 cm <sup>-1</sup> : aucune

Dans le composé d'addition, on pourrait supposer que les deux fréquences carbonyle expérimentales correspondent aux nombres d'ondes 1630 et 1605 cm<sup>-1</sup>. Si l'on se réfère cependant au modèle benzoquinone-1,4 · A de symétrie  $C_{2v}$ , l'une des fréquences resterait pratiquement inchangée, vers 1660 cm<sup>-1</sup>, tandis que l'autre devrait être assez fortement perturbée. La fréquence expérimentale 1630 semble dans ce cas trop déplacée pour correspondre à la fréquence C=O non-complexée.

Nous devrions de plus observer dans le spectre IR. du composé d'addition l'apparition de vibrations situées dans le plan de la molécule (représentations  $A_1$  et  $B_1$  de  $C_{2v}$ ) qui étaient actives en effet Raman seulement dans la quinone. En nous basant sur les spectres Raman (voir tableau 8) et sur les résultats des calculs (tableau 13), il est possible de situer au moins approximativement ces vibrations.

Parmi les mouvements hors du plan de la benzoquinone-1,4 actives en Raman seule la fréquence 745 cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) devrait correspondre à une vibration inactive en IR. dans le groupe ponctuel  $C_{2v}$  (soit la représentation  $A_2$ ). A l'examen du spectre du complexe, nous ne pensons pas qu'une des bandes puisse lui être attribuée.

Les enseignements que nous pouvons tirer de ce modèle ne paraissent donc pas correspondre aux données du spectre IR. du modèle de composé d'addition adopté.

5.2. Modèle benzoquinone-1,  $4 \cdot 2A$ . Une seule fréquence carbonyle active  $(B_{1u})$  apparaît en IR., par suite du groupe ponctuel adopté. D'après la discussion du paragraphe 4.2.1 ,nous lui attribuons le nombre d'ondes 1630 cm<sup>-1</sup>, ce que confirme l'intensité de cette bande, plus forte que celle de la bande 1605 cm<sup>-1</sup>.

Pour les vibrations fondamentales calculées d'après ce modèle nous pouvons reprendre les résultats du tableau 13 et ne conserver que les vibrations actives en IR. (représentation  $B_{1u}$  et  $B_{2u}$ ). La différence  $\Delta \omega$  entre la fréquence calculée d'après le modèle de benzoquinone-1,4 et la fréquence correspondante du modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl<sub>4</sub> donne le sens (augmentation ou abaissement de la fréquence) et l'ordre de grandeur du déplacement de cette fréquence, que l'on comparera avec les fréquences observées:

Calculé pour le mod	èle		Fréquences observées				
benzoquinone-1,4	benzoqui- none-1,4·2T	$\Delta\omega$ iCl <sub>4</sub>	benzoqui- none-1,4	benzoqui- none-1,4·TiCl <sub>4</sub>	Δω		
3059 B <sub>2</sub> u	3059	0	3063	3060	- 3		
3059 B <sub>2u</sub>	3059	0	3063	3060	- 3		
1653 B <sub>1u</sub>	1605	- 48	1662 1653 R.F.	1605	- 57 ) - 48 (		
1595 B <sub>2u</sub>	1595	0	1595	1587	- 8		
1344 B <sub>1u</sub>	1347	+ 3	1367	1360	- 7		
1307 B <sub>2</sub> u	1328	+ 21	1313) 1307}	1332	+19) +25)		
1066 B <sub>20</sub>	1069	+ 3	1084) 1072)	1092	+ 8) + 20)		
951 B <sub>1</sub> u	951	0	942	939	- 3		
707 B <sub>1u</sub>	800	+ 93	741	776	+35		
402 B <sub>2</sub> u	519	+117	412	474	+62		
- B <sub>1</sub> u	367			392	_		

Tableau 15. Différences Δw entre les fréquences calculées et observées

Ce modèle nous permet de proposer une attribution des fréquences du spectre IR. du complexe (tableau 16).

L'épaulement 1561 cm<sup>-1</sup> et la bande de faible intensité 1260 cm<sup>-1</sup> ne peuvent correspondre à aucune fréquence fondamentale (dans et hors du plan). Nous les attribuerons à des bandes de combinaison sans toutefois pouvoir préciser, le spectre *Raman* du complexe n'ayant pas été enregistré.

Le modèle benzoquinone-1,4  $\cdot$  2TiCl<sub>4</sub> permet donc de donner une attribution à la majorité des bandes qui apparaissent dans le spectre IR. du complexe. Seule l'origine de la bande située à 1630 cm<sup>-1</sup> ne peut être expliquée à l'aide de ce modèle.

Pour les raisons exposées au début du paragraphe 3.3, nous n'envisageons pas une modification de ce modèle  $(C_{2v})$  pour laquelle 1630 cm<sup>-1</sup> serait la deuxième fréquence carbonyle perturbée devenant également active en IR.  $(A_1)$ .

Fréquences expérimentales observées dans le complexe	Représentation irréductible	Attribution
(cm <sup>-1</sup> )		
3060	$B_{1u}$ et $B_{2u}$	vibration de valence des C-H
1630		_
1605	$\mathrm{B_{1u}}$	vibration de valence C=O
1587	$B_{2u}$	vibration de valence C=C
1561	_	bande de combinaison
1360	$\mathrm{B}_{\mathtt{l}\mathtt{u}}$	déformation plane des C-H
1332	$\mathrm{B_{2u}}$	vibration de valence C—C
1260	_	bande de combinaison
1092	$\mathrm{B_{2u}}$	déformation plance des C-H
939	$\mathbf{B_{1u}}$	déformation du squelette
878	$B_{3u}$	déformation des C-H hors du plan
776	$B_{1u}$	déformation du squelette
474	$\mathbf{B_{2u}}$	déformation plane des C=O
392	$\mathrm{B_{iu}}$	vibration de valence O—Ti

Tableau 16. Attributions des fréquences expérimentales à partir du modèle benzoquinone-1, 4·2 TiCl<sub>4</sub>

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'apparition de cette bande:

1) Le spectre IR. de la benzoquinone-1,4 solide (figure 1) présente un épaulement à 1634 cm<sup>-1</sup>, qui se retrouve dans celui de la quinone en solution dans CCl<sub>4</sub>. Charney & Becker [12] attribuent cette bande à une combinaison:

$$745(B_{1g}) + 892(B_{3u}) = 1637(B_{2u})$$
 (état solide, groupe  $D_{2h}$ ).

Le spectre IR. du complexe indique que la fréquence  $892 \, \mathrm{cm^{-1}}$  ( $\gamma_{\mathrm{C-H}}$ ) de la benzo-quinone-1,4 est abaissée de 14 cm<sup>-1</sup>, mais le spectre *Raman* n'ayant pas été enregistré, nous ne pouvons situer la combinaison correspondante dans le composé d'addition. Il est cependant possible que cette combinaison subsiste et puisse être attribuée à la bande 1630 cm<sup>-1</sup>, de forte intensité, du complexe.

2) Une bande de combinaison ou un harmonique pourrait entrer en résonance avec la fréquence carbonyle perturbée ( $B_{1u}$ ). Cependant, le spectre IR. indique qu'aucune fondamentale du type  $B_{1u}$  ne pourrait avoir un harmonique vers 1600–1630 cm<sup>-1</sup>,

et les bandes de combinaison qui peuvent éventuellement être formées ne paraissent pas appartenir à cette représentation.

- 3) L'enregistrement des spectres IR. a été effectué sur des solides. Dans un réseau cristallin contenant deux ou plusieurs molécules dans la maille élémentaire, on ne peut négliger les interactions (ou couplages) qui ont lieu entre les vibrations de ces différentes molécules voisines. Nous avons un exemple de ces interactions dans la benzoquinone-1,4, où les doublets 1313/1307 cm<sup>-1</sup> (vibration de valence C-C) et 1084/1072 cm<sup>-1</sup> (déformation plane des C-H) ont été attribués par *Davies & Prichard* [11] à un dédoublement des fondamentales dû au fait que le cristal contient 2 molécules de benzoquinone-1,4 par maille élémentaire. Ce pourrait être également le cas pour les bandes 1630 et 1605 cm<sup>-1</sup>, où un couplage entre les fondamentales C=O de 2 molécules conduirait au doublet constaté.
- 4) Au cours de nos calculs nous avons considéré une molécule isolée du complexe, c'est-à-dire que l'énergie potentielle de la molécule était entièrement exprimée en termes de coordonnées internes et la symétrie de cette fonction potentielle était celle de la molécule.

Cependant, dans le complexe à l'état solide les règles de sélection ne sont pas identiques à celles appliquables à la molécule isolée; dans un réseau cristallin, on peut étudier les fréquences importantes du spectre en considérant la symétrie de la maille élémentaire [27]. Pour un point (site) de la maille élémentaire situé sur un élément de symétrie, il y a invariance pour diverses opérations de symétrie et le groupe de site ne peut être qu'un sous-groupe du groupe spatial. D'autre part, le centre de gravité d'une molécule symétrique, invariant par rapport aux éléments de symétrie du groupe ponctuel, est normalement sur un site, ce qui implique que le groupe de site peut également être un sous-groupe du groupe ponctuel de la molécule. De cette manière, l'énergie potentielle totale d'un cristal a la symétrie du site considéré, qui peut être inférieure à celle du groupe spatial et à celle du groupe ponctuel de la molécule.

La symétrie  $(D_{2h})$  de la molécule isolée de complexe peut ainsi être abaissée dans le cristal (le groupe ponctuel  $C_{2v}$  pourrait dans ce cas être envisagé). Ne connaissant pas le groupe spatial du réseau cristallin du complexe nous ne pouvons calculer la symétrie du site.

Si nous considérons la fréquence  $1630~\rm cm^{-1}$  observée dans le complexe comme la fréquence carbonyle perturbée correspondant à la fréquence calculée  $1620~\rm cm^{-1}$  du modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl<sub>4</sub> (groupe  $D_{2\hbar}$ , représentation A<sub>g</sub>), nous constatons que les abaissements calculés et observés de cette fréquence C=O sont très proches:

	benzoquinone-1,4	benzoquinone-1,4·2TiCl <sub>4</sub>	Δω (C=O)
Représentation A <sub>g</sub> calculé	1660	1620	<b>- 4</b> 0
observé	1665	1630	- 35

Dans l'hypothèse d'une symétrie  $C_{2v}$  du complexe à l'état solide cette fréquence C=O pourrait appartenir à la représentation  $A_1$  et devenir active en infrarouge; le modèle benzoquinone-1,4 ·  $2 \, {\rm TiCl_4}$  rendrait alors parfaitement compte de la présence de la bande observée 1630 cm<sup>-1</sup> qui serait donc attribuée à la vibration carbonyle théoriquement interdite en IR. dans la molécule isolée.

5.3. Conclusions sur le composé d'addition de la benzoquinone-1,4 et de  $TiCl_4$ . La comparaison entre les deux modèles BQ-1,4 · A et BQ-1,4 · 2A et leurs spectres IR. nous incite à conclure que le modèle benzoquinone-1,4 · 2 $TiCl_4$  est le plus vraisemblable.

Comme les dosages prouvent par contre la stoechiométrie 1:1 du complexe, nous devons admettre, pour concilier ces deux résultats, que le complexe se trouve sous une forme polymérisée (benzoquinone-1,  $4 \cdot \text{TiCl}_4$ )<sub>n</sub> dont la structure pourrait être en chaîne, tel que:

$$\begin{array}{c} Cl \\ \cdots \\ Ti \\ \cdots \\ Cl \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \rightarrow Cl \\ Cl \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \rightarrow Cl \\ \rightarrow Cl \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \rightarrow Cl \\ \rightarrow Cl \end{array}$$

Cette forme polymère expliquerait en outre l'insolubilité du complexe dans les solvants polaires utilisés et impliquerait une coordination octaédrique (déformée) très fréquente.

Tableau 17. Attributions des fréquences expérimentales du complexe benzoquinone-1, 4 · TiCl4 · benzène

Fréquences observées dans le spectre IR, du complexe (cm <sup>-1</sup> )	Attributions proposées
1810	bande de combinaison
1796	bande de combinaison
1740	bande de combinaison
1696	bande de combinaison
1634	_
1614	vibration de valence C=O
1592	vibration de valence C=C
1572	bande de combinaison
1547	bande de combinaison
1476	vibration de valence C—C de la molécule de benzène associée au complexe
1358	déformation plane des C—H
1336	vibration de valence C—C
1319	bande de combinaison
1260	bande de combinaison
1234	déformation plane des C—H
1204	bande de combinaison
1148	déformation plane des C—H
1085	déformation plane des C-H
1032	vibration de valence C—C de la molécule de benzène associée au complexe
941	déformation du squelette
872 \ 866 \	déformation des C—H hors du plan
773	déformation du squelette
700	non définie
671	déformation hors du plan des C—H de la molécule de benzène associée au complexe
523	déformation des C=O hors du plan
497	déformation plane des C=O
437	déformation plane des C=O
386	vibration de valence O—Ti

6. Complexe benzoquinone-1,4 · TiCl₄ · benzène. — Nous avons attribué à la fréquence carbonyle la bande 1614 cm⁻¹, qui apparaît plus intense dans le spectre IR. de ce complexe que dans celui du composé benzoquinone-1,4 · TiCl₄. Le déplacement de la fréquence C=O →, moins important que dans le complexe précédent, indique que la liaison carbonyle est moins perturbée. La symétrie du complexe, si l'on se base sur le nombre de bandes qui apparaissent dans le spectre IR., est plus basse que celle du composé benzoquinone-1,4 · TiCl₄, mais nous ne pouvons définir son groupe ponctuel. Nous avons cependant tenté de préciser l'origine des bandes observées dans le spectre IR. du complexe, en tenant compte des spectres infrarouges et Raman de la benzoquinone-1,4 · TiCl₄ (tableau 8) et en nous référant au modèle benzoquinone-1,4 · TiCl₄ (tableau 13) susceptible de donner d'utiles indications sur les déplacements des fréquences des vibrations fondamentales. Le tableau 17 indique les attributions que nous proposons.

Les bandes de faible intensité apparaissant à 1810, 1796, 1740, 1696, 1572, 1547, 1319, 1260 et 1204 cm<sup>-1</sup> dans le spectre IR. du complexe ne peuvent correspondre à aucune vibration fondamentale de la benzoquinone-1,4 et ont été considérées comme des bandes de combinaison. Le spectre *Raman* du complexe n'ayant pu être enregistré du fait de l'insolubilité de ce composé, nous ne sommes pas en mesure de proposer les combinaisons correspondant à ces bandes.

Les hypothèses formulées au paragraphe 5.2 peuvent également être avancées pour expliquer l'origine de la bande de forte intensité 1634 cm<sup>-1</sup> de ce complexe.

Les différences constatées entre le spectre IR. des complexes benzoquinone-1,  $4 \cdot \text{TiCl}_4$  et benzoquinone-1,  $4 \cdot \text{TiCl}_4$  benzène indiquent bien qu'il ne s'agit pas de deux composés identiques. Nous devons en effet tenir compte de la remarque faite par Soumarokova et coll. [7] au sujet du complexe benzoquinone-1,  $4 \cdot \text{SnCl}_4$  benzène préparé par Meyer [8]. Ces auteurs ayant à nouveau isolé, à partir d'une solution benzénique, le complexe entre  $\text{SnCl}_4$  et la benzoquinone-1, 4, ont trouvé la structure 1:1, et ils supposent que Meyer, lors du séchage, n'est pas parvenu à éliminer complètement le solvant. Si tel était le cas dans notre complexe, son spectre IR. devrait résulter de la juxtaposition de celui du benzène et de benzoquinone-1,  $4 \cdot \text{TiCl}_4$ , et la différence entre les abaissements observés de la fréquence carbonyle dans nos deux composés d'addition ne pourrait être expliquée. Une confirmation de l'existence d'un complexe différent est en outre donnée par l'état physique de ces deux corps.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXIII: F. Filippini & B. P. Susz, Helv. 54, 1156 (1971).
- B. P. Susz & P. Chalandon, Helv. 41, 697 et 1332 (1958); G. P. Rossetti & B. P. Susz, Helv. 47, 289, 299 et 2053 (1964); J. Goehring, G. P. Rossetti & B. P. Susz, Helv. 46, 2639 (1963); D. Cassimatis & B. P. Susz, Helv. 43, 852 (1960); 44, 395 (1961); J. C. Jaccard & B. P. Susz, Helv. 50, 97 (1967); B. P. Susz, Bull. Soc. chim. France 1965, 2671.
- [3] D. Cassimatis, thèse N° 1331, Université de Genève, 1961.
- [4] B. Petitpierre & B. P. Susz, Helv. 50, 392 (1967).
- [5] B. P. Susz & R. Weber, Helv. 50, 2226 (1967); 53, 2085 (1970).
- [6] F. Klages, H. Träger & E. Mühlbauer, Chem. Ber. 92, 1819 (1959).
- [7] T.N. Soumarokova, Yu. Nevskaya & E. Yarmukhamedova, Zhur. Obshchei Khim. 30, 1705 (1960).
- [8] K. H. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 2568 (1908).
- [9] E. P. Kohler, American Chemical Journal, 27, No 4, 241 (1902).

- [10] T. Anno & A. Sadô, Bull. chem. Soc. Japan 31, 734 (1958).
- [11] M. Davies & F. E. Prichard, Trans. Faraday Soc. 59, 1248 (1963).
- [12] E. Charney & E. D. Becker, J. chem. Physics 42, 910 (1965).
- [13] H. Stammreich & T. T. Sans, J. chem. Physics 42, 920 (1965).
- [14] T. Anno, J. chem. Physics 42, 923 (1965).
- [15] J. Deschamps, M. L. Lafore, J. Etchepare & M. Chaillet, J. Chim. physique Physicochim. biol. 67, 722 (1970).
- [16] F. Stenman, Commentationes physico-mathematicae 34, 10, 79 (1969).
- [17] M.L. Josien & J. Dechamps, J. Chim. physique 52, 213 (1955).
- [18] H. Lee & J. K. Wilmshurst, Austral. J. Chemistry 19, 1529 (1966).
- [19] D. J. Cosgrove, D.G. H. Daniels, J. K. Whitehead & J. D. S. Goulden, J. chem. Soc. 1952, 4821.
- [20] J. F. Bagli, J. physic. Chemistry 65, 1052 (1961).
- [21] T.L. Brown, Spectrochim. Acta 18, 1065 (1962).
- [22] E. D. Becker, H. Ziffer & E. Charney, Spectrochim. Acta 19, 1871 (1963); H. Ziffer, E. Charney & E. D. Becker, J. chem. Physics 42, 914 (1965).
- [23] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius & P. C. Cross, «Molcular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibration Spectra», McGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1955.
- [24] J. Trotter, Acta cryst. 13, 86 (1960).
- [25] R. Mulliken, J. chem. Physics, 23, 1997 (1955).
- [26] S. Califano & B. Crawford, Z. Elektrochemie 64, 571 (1960).
- [27] R. S. Halford, J. chem. Physics 14, 8 (1946).

## 146. The Competition between Spin Orbit Coupling and Conjugation in Alkyl Halides and its Repercussion on their Photoelectron Spectra<sup>1</sup>)

#### by F. Brogli and E. Heilbronner

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Summary. A crude molecular orbital model for alkyl halides is proposed, which provides a semi-quantitative rationalization for the following experimental observations: (a) In the photoelectron spectra of alkyl halides RX (symmetry  $C_s$ ) the lone pair band is split into two components, separated by a gap  $\Delta$ . This gap is equal to the splitting associated with spin-orbit coupling in systems where X lies on a symmetry axis of order  $n \ge 3$ . (b) The vibrational pattern of the two components indicates substantial conjugation between R and X. (c) Notwithstanding (b), the gap  $\Delta$  is largely independent of the type of alkyl group R. (d) For strongly conjugating alkyl groups (e.g. R = cyclopropyl) the first component of the lone pair band (i.e. the one at lower ionization potential) broadens while the one at higher potential sharpens up.

Consider a halide molecule RX (X = halogen atom) in which the bond R-X coincides with an n-fold axis of the system ( $n \ge 3$ ). Photoejection

$$RX + h\nu \longrightarrow RX^+ + e$$
 (1)

of an electron e from a  $\pi$ -type "lone pair" orbital of X yields the radical cation RX<sup>+</sup> in a doublet spin state. Because of spin-orbit coupling this  ${}^{2}H$  term is split into two levels,  ${}^{2}H_{3/2}$  and  ${}^{2}H_{1/2}$ , which differ in energy by

$$\varepsilon(^{2}\Pi_{3|2}) - \varepsilon(^{2}\Pi_{1|2}) = -\zeta(X), \qquad (2)$$

<sup>1)</sup> Part 25 of 'Applications of Photoelectron Spectroscopy'. Part 24: [1].